UEBER DIE ELEKTROLYSE DER ESTERKALIUMSALZE DER Δ^1-TETRAHYDROTEREPHTALSÄURE MIT KALIUMAZETAT.

THEODOR POHL.

Über die

Elektrolyse der Esterkaliumsalze

der

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure

mit Kaliumazetat.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Theodor Pohl**
aus **Meran.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1911.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1911.

Die nachstehenden Untersuchungen sind im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt worden.

Für die mir dabei gewidmete, hilfreiche Unterstützung bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hofer, auf dessen Anregung hin die vorliegende Arbeit entstanden ist, zu besonderem Danke verpflichtet.

Ebenso begrüße ich die Gelegenheit, an dieser Stelle dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Muthmann, für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen aufrichtig danken zu können.

Einleitung.

Seit Kolbe (A. 69,279) die Synthese von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe durch elektrolytische Spaltung fettsaurer Salze gelungen war, sind eine Reihe von Versuchen angestellt worden, die über das Verhalten organischer Verbindungen, speziell organischer Säuren bei der Elektrolyse Aufschluß geben.

Die Kolbesche Synthese beruht darauf, daß das Anion des fettsauren Salzes bei der Elektrolyse Kohlensäure abspaltet und die entstehenden Reste dann paarweise zusammentreten:

$$\begin{array}{l|l} R \cdot \boxed{COO}^{-} & K^{+} \\ R^{1} \cdot \boxed{COO}^{-} & K^{+} \\ \hline R \cdot R^{1} + 2\,CO_2 & \end{array}$$

Bei der Elektrolyse von Kaliumazetat entsteht so — durch Vereinigung zweier Methylgruppen — Aethan:

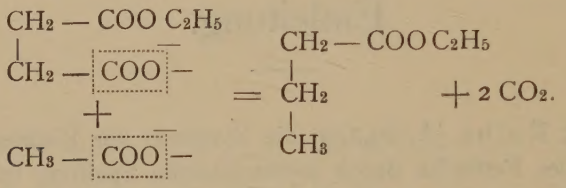
$$2\,CH_3 \cdot \boxed{COO}^{-} = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

Später gelangten Crum-Brown und Walker (A.261,107; 274,41) von den Estersalzen zweibasischer Fettsäuren durch Elektrolyse zu Estern höherer zweibasischer Fettsäuren. So liefert zum Beispiel Aethylkaliumsuccinat den Diaethylester der Adipinsäure:

$$2 \left| \begin{array}{l} CH_2 - \boxed{COO}^{-} \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} \right. = \left| \begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{array} \right. + 2\,CO_2.$$

v. Miller und Hofer (B. 28,2427) erweiterten diese Methode wesentlich, indem sie Estersalze normaler, zweibasischer

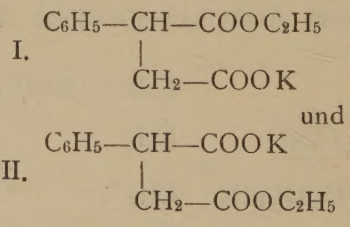
Säuren gemeinsam mit Salz einbasischer Fettsäuren elektrolysierten und so zu einbasischen höheren Fettsäuren gelangten Es liefert z. B. das eben erwähnte Aethylkaliumsuccinat — mit Kaliumazetat der Elektrolyse unterworfen — Buttersäureester:



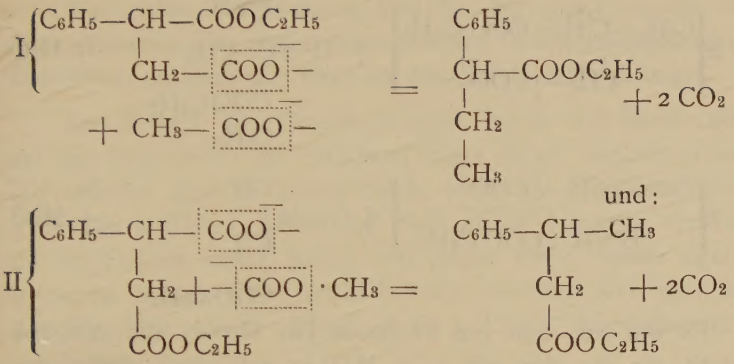
Der große Vorteil dieser Methode bestand darin, daß es nun gelang, auch von solchen organischen Säuren, deren Salze — für sich elektrolysiert — keinerlei synthetisches Produkt lieferten, dennoch synthetische Reaktionen zu erzielen. Es vereinigen sich so Anionreste des Estersalzes — nach Abspaltung von Kohlensäure — eine Reaktion, die ohne Zusatz des fettsauren Salzes bei der betreffenden Säure nicht eintritt, obschon dieses selbst sich scheinbar an der Synthese gar nicht direkt beteiligt.

Außerdem gelang es, diese Methode zu verwenden, um die Konstitution des angewendeten Estersalzes zu erfahren. (Z. f. E. 4,55).

So untersuchte Waldenberger (Inaugural-Dissertation, Basel 1901) das Verhalten der Estersalze der Phenylbernsteinsäure bei ihrer Elektrolyse mit fettsaurem Salz. Da die Phenylbernsteinsäure der Struktur nach asymmetrisch ist, existieren von derselben 2 Estersalze:

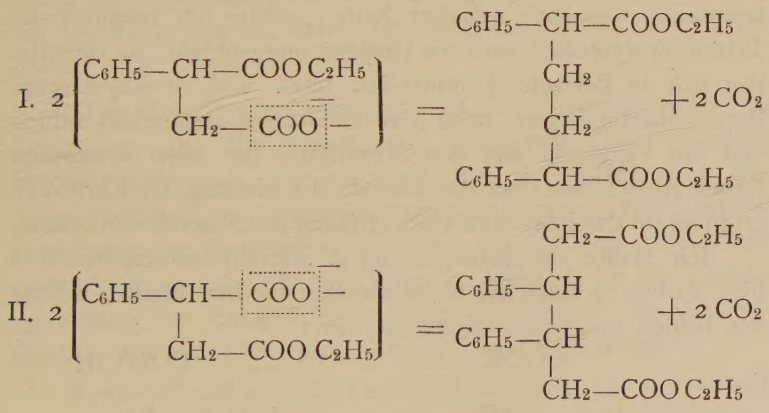


Bei der Elektrolyse des Estersalzes I mit Kaliumazetat müßte Aetylphenylessigsäureester entstehen, während Estersalz II β-Methylhydrozimmtsäureester liefert:

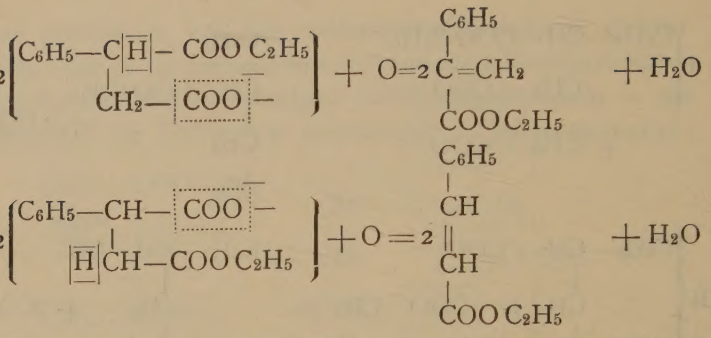


Tatsächlich konnte Waldenberger beide Estersalze herstellen und dadurch, daß er beide genannten Produkte elektrosynthetisch erhielt, ihre Konstitution nachweisen.

In geringem Maße trat neben diesen Reaktionen auch die eigentliche Kolbe'sche Synthese ein, wobei aus den Estersalzen I und II — ohne direkte Beteiligung des Azetats — Ester zweibasischer Säuren entstehen:

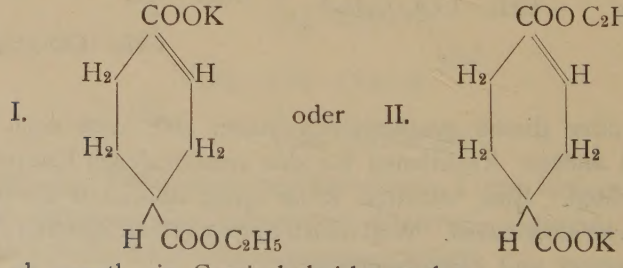


Außer diesen synthetischen lassen sich auch noch eine Anzahl anderer Reaktionen bei den verschiedenen Estersalzen beobachten. Eine wichtige Rolle spielt dabei vor allem die anodische Oxydation. Waldenberger erhielt nämlich Atropasäureester und Zimmtsäureester:



Es war mir nun von Professor Dr. Hofer die Aufgabe gestellt, die von ihm mit von Miller gefundene elektrosynthetische Reaktion auch an hydrierten, zweibasischen, aromatischen Säuren zu studieren, die — im Gegensatz zu den nichthydrierten Verbindungen — einen ausgesprochen aliphatischen Charakter zeigen. Nachdem soeben im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München eine solche Untersuchung mit Estersalzen der Tetrahydrophtalsäure im Gange und im Verlaufe meiner Arbeiten beendet worden war (Stumpf, Inauguraldissertation, München 1910) und sehr interessante Resultate geliefert hatte, wählte ich zunächst die Tetrahydroterephtalsäure als Untersuchungsobjekt, da dieselbe von den in Betracht kommenden tetra- und hexahydrierten Benzoldikarbonsäuren noch am leichtesten zugänglich schien und ein Vergleich mit den Resultaten der eben erwähnten Arbeit Aufschlüsse über den Einfluß der Stellung der Karboxylgruppen auf das elektrolytische Verhalten der Säure liefern konnte.

Ich stellte das Estersalz der Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure her, wobei es zunächst unentschieden bleiben mußte, welche der beiden möglichen Modifikationen:



oder ob eventl. ein Gemisch beider vorlag.

Nach den Erfahrungen Waldenbergers konnte ich aber erwarten, dies nachträglich aus den Elektrolysenprodukten feststellen zu können. Dies ist allerdings nicht gelungen.

Im Verlauf der Untersuchungen werde ich noch öfters auf die Ergebnisse der Stumpf'schen Arbeit zurückkommen. Ich möchte also an dieser Stelle kurz die Resultate seiner Versuche anführen, wobei ich auch gleich bemerke, daß mir die Ergebnisse seiner Arbeit erst gegen Ende meiner eigenen Versuche in den Einzelheiten bekannt wurden. Stumpf faßt das Ergebnis seiner Arbeit (S. 62 s. Disst.) folgendermaßen zusammen:

„Die Dihydrophtalsäure resp. ihr Estersalz zeigt bei der Elektrolyse mit fettsauren Salzen das gleiche Verhalten wie das Kaliumpropionat, d. h. sie liefert bei der Elektrolyse eine gesättigte und eine ungesättigte Verbindung."

Stumpf isolierte nämlich Benzoesäure und Dihydrobenzoesäure, die anscheinend zu gleichen Teilen entstanden waren. (S. 14 und 37/38 s. Disst.) Bei der Elektrolyse des Dihydrophtalmethylestersauren Kaliums für sich — ohne Azetat — fand nur Säureregeneration neben teilweiser Zersetzung durch Oxydation statt. (S. 44/45 s. Disst.)

„Die Tetrahydrophtalsäure resp. ihr Estersalz weist dagegen bei der Elektrolyse mit fettsaurem Salze analoge Erscheinungen auf, wie sie auch bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums beobachtet worden waren. Die Zurückgewinnung der Ausgangssäure sowie das Erhalten einer Oxyverbindung sind auf dieselbe Weise zu erklären, wie die Zurückgewinnung der Essigsäure und das Entstehen des Methylalkohols bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums."

Stumpf fand nämlich Tetrahydrophtalsäure (S. 57 s. Disst.) und einen Körper, den er nach dem Titrations- und Analysenbefund als Dioxytetrahydrobenzoesäure anspricht (S. 61 s. Disst.) Das Estersalz für sich elektrolysiert gab nur Regeneration und teilweise Verbrennung der Ausgangssäure. (S. 62 s. Disst.)

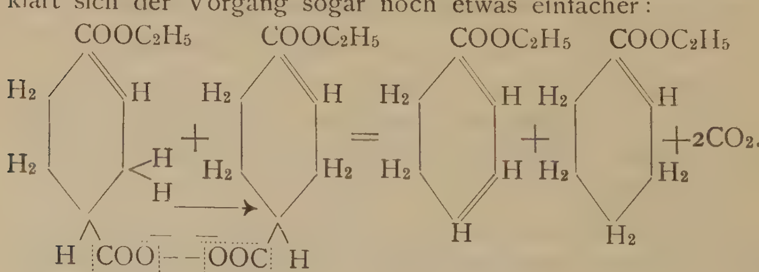
Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der vorliegenden Arbeit, (s. S. 85), so ist bei einem Mischungsverhält-

nisse von Estersalz und Azetat, das dem von Stumpf angewendeten entspricht, (1 Mol.: 3 Mol.), zu konstantieren, daß sich die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure wie die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure im wesentlichen verhält: Es bildet sich zu gleichen Teilen Tetrahydro- und Dihydrobenzoesäure.

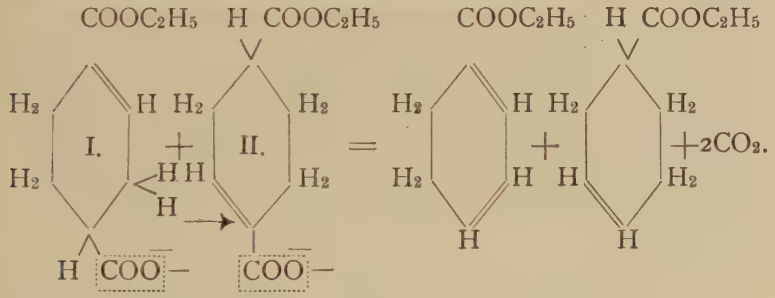
Die Erklärung dieser Erscheinung kann nach den Stumpf'schen Ausführungen für die Bildung von Dihydrobenzoesäure und Benzoesäure aus Dihydrophtalsäure ohne weiteres auf mein Versuchsergebnis angewendet werden:

Erst tritt die für Fettsäuren charakteristische, bei aromatischen Säuren mit den Karboxylen in der Seitenkette seltener stattfindende, Abspaltung von Kohlensäure aus dem Anion der Tetrahydroterephtalsäure ein. Die freiwerdende Bindung würde bei Eintritt der Kolbe'schen Reaktion durch Methyl vom Azetatanion gesättigt werden. Da aber die Wasserstoffatome an hydrierten Benzolringen sich in ziemlich labilem Zustande befinden, wird sich eines — wahrscheinlich das der freiwerdenden Bindung benachbarte — dadurch aus seiner Zwangslage befreien, daß es eben diese Bindung sättigt. Dabei wird aber noch ein zweites Wasserstoffatom des Ringes frei, das sofort an einen zweiten elektrolytischen Rest (Säureanion nach Abspaltung von Kohlensäure) tritt, und so Tetrahydrobenzoesäureester bildet. Diese Reaktion wird natürlich bei den ungeheuer beweglichen Wasserstoffatomen viel rascher verlaufen als die Anlagerung von Methyl an den Benzolkern stattfinden kann. Die Methylgruppen werden sich daher — an sich unbeständig — zu Aethan vereinigen und so gasförmig entweichen.

Bei Zugrundelegung der Konstitution von Estersalz II erklärt sich der Vorgang sogar noch etwas einfacher:



Durch die Abspaltung der Kohlensäure wird das betreffende Kohlenstoffatom (IV) in einen Zustand versetzt, wie er für die C-Atome im normalen Benzolring besteht; es muß nur die Doppelbindung mit dem Kohlenstoff in Stellung III (bezw. V) eintreten. Diese Bindung wird sich leicht durch Abspringen eines Wasserstoffatoms vollziehen. Das H-Atom wird natürlich nicht als freier Wasserstoff auftreten, sondern in einem zweiten, gleichen, elektrolytischen Rest die nach der Kohlensäureabspaltung freiwerdende Bindung sättigen. Man kann den Vorgang vielleicht auch in folgender Weise erklären, indem man das Vorhandensein beider Estersalze annimmt:



Das nach der Formulierung:

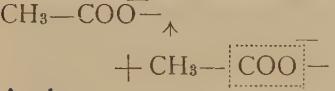
enstandene Gemisch von Tetra- und Dihydrobenzoesäureaethylester müßte beide Komponenten zu gleichen Teilen enthalten. Die berechneten Analysenwerte für die beiden Körper sind in Prozenten:

berechnet für:	C %	H %	O %
$C_9 H_{14} O_2$	70,13	9,09	20,78
$C_9 H_{12} O_2$	71,05	7,90	21,05
Mittelwert	70,59	8,50	20,91
gefundener Mittelwert	70,61	8,60	20,79

wobei die Angaben dieser letzten Rubrik die Mittelwerte enthalten, die meine Analysen des Estergemisches ergaben.

(s. S 45). Sie weichen also nur um + 0,02 % für C und + 0,10 % für H von den theoretisch zu erwartenden Prozentzahlen ab. Auch Stumpf fand bei seinen Untersuchungen, daß sich Dihydrobenzoesäure und Benzoesäure zu gleichen Teilen aus der Dihydrophtalsäure gebildet hatten und ich kann mich daher den Ausführungen auf Seite 14 und 15 seiner Dissertation ganz anschließen, in denen er auf Grund dieses Mengenverhältnisses und der Wasserbeständigkeit seines Estersalzes die von Hauser (Dissert. München 1901) formulierte Möglichkeit der Bildung einer gesättigten neben der ungesättigten Säure durch rein chemische Vorgänge für seinen Fall als ganz unwahrscheinlich erklärt.

Auch bei meinen Elektrolysen hatte sich also das fettsaure Salz an der Reaktion nicht direkt beteiligt, wenn man davon absieht, daß in den Elektrolysenprodukten auch geringe Mengen von Dihydroterephtalsäureester vorhanden waren, die sich nach dem Schema der Entstehung von Methylazetat bei der Elektrolyse von Kaliumazetat gebildet haben müssen:



Analog:

gleichzeitig fand eine Oxydation der so gebildeten Tetrahydro- zu Dihydroterephtalsäure statt.

Der Einwurf, daß die Dihydroterephtalsäure als regenerierte Säure unter die Elektrolysenprodukte gekommen sei, läßt sich durch den Umstand mit Sicherheit abweisen, daß das Gemisch der elektrolytisch erhaltenen Ester aufs sorgfältigste vor der Verarbeitung von Säuren befreit wurde.

Daß aber trotzdem die Gegenwart des Azetats für den Verlauf der Elektrolyse wesentlich ist, ergibt sich klar aus Versuch III, bei dem die Elektrolyse des Estersalzes für sich nur Regeneration der Säure nebst ihrer teilweisen Verbrennung (Oxydation) bewirkte.

Von den nach Crum-Brown zu erwartenden, hydrierten Diphenylderivaten habe ich nichts — auch bei dem sonst im elektrosynthetischen Sinne verlaufenden Versuch IV — bemerken können. Es sei denn, man wollte ihre Anwesenheit in den nicht weiter untersuchbaren Harzmassen annehmen resp. das Auftreten solcher Harzsubstanz aus Zersetzungen dieser hochmolekularen Hydrokörper ableiten.

Was ich über den auch bei Versuch II schon erhaltenen Oxykörper ermitteln konnte, möchte ich im Anschluß an die Besprechung der bei Versuch IV erhaltenen Körper anführen.

Nach den nun vorliegenden Erfahrungen war es nicht unwahrscheinlich, daß die Vermehrung der Menge des Azetates das Eintreten der gewünschten, synthetischen Reaktion (Substitution von Methyl in dem elektrolytischen Rest der Estersäure) bewirken konnte. In seiner Dissertation (S. 18) gibt Stumpf diese Anregung, die er folgendermaßen begründet:

„Der durch den elektrischen Strom entstandenen geringen Anzahl Anionenreste von der Dihydrophtalsäure würde im selben Moment eine sozusagen unendliche Anzahl Methylgruppen gegenüberstehen, wodurch also die Möglichkeit geboten wäre, daß doch einige Methylgruppen sich an die freie Bindung am Benzolkern anlagern könnten“ Eine weitere Möglichkeit, die Bewegung der Methylgruppen durch Anwendung höherer Stromdichten zu beschleunigen, welche schon von Stumpf wegen der dabei unvermeidlich auftretenden noch größeren Verharzung als unzweckmäßig erachtet wurde, habe ich aus gleichen Gründen nicht weiter verfolgt.

Tatsächlich zeigte der Verlauf des mit einem Mischungsverhältnis von 1 Mol. Estersalz zu 10 Molen Azetat angestellten Versuches IV, daß die bisherigen Anschauungen und Vermutungen wohl begründet waren.

Es entsteht bei dieser Anordnung hauptsächlich Tetrahydrotoluylsäure, daneben weniger Dihydrotoluylsäure, die sich wohl durch anodische Oxydation aus primär gebildeter Tetrahydrotoluylsäure — oder aus einer ebenfalls durch Oxydation gebildeten Dihydroterephtal-Estersäure durch Synthese — ableitet. Die Reaktion verläuft also ganz nach von Miller-Hofer

$$C_6H_8\begin{cases}COOC_2H_5\\ \boxed{COO}^-\end{cases} = C_6H_8\begin{cases}COOC_2H_5\\ CH_3\end{cases} + 2\,CO_2.$$

$$+\ CH_3\cdot\boxed{COO}^-$$

Die daneben beobachteten, nicht unbeträchtlichen Mengen Dihydrobenzoesäure — auch das Vorhandensein von Tetrahydrobenzoesäure ist (nach S. 70 ds. Arbeit) mit allergrößter Wahrscheinlichkeit anzunehmen — entstehen natürlich nach der für Versuch II erläuterten Weise, und es ist sicher zu erwarten, daß eine weitere Aenderung des Mischungsverhältnisses im Elektrolyten zu Gunsten des Azetats das Auftreten der hydrierten Benzoesäuren immer mehr verhindern würde.

Die unter den Elektrolysenprodukten noch festgestellte Benzoesäure führe ich auf Oxydation einer elektrolytisch entstandenen Dihydrobenzoesäure durch Luftsauerstoff zurück.

Die geringen Mengen Dihydroterephtalsäure, die ich nachweisen konnte, sind auf die schon bei Versuch II angegebene Art entstanden.

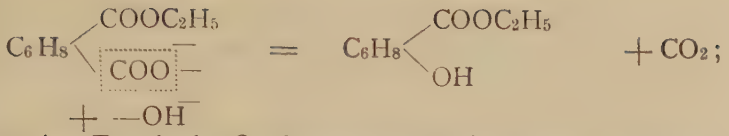
Es bliebe nur noch einiges über einen Körper zu sagen, den ich bei Versuch II und IV erhielt und den ich anfangs nach Art der Entstehung und Aussehen für die von Stumpf beobachtete Dioxybenzoesäure hielt. Doch mußte ich von dieser Meinung bald Abstand nehmen, da der Befund der Elementaranalyse und die Unmöglichkeit Hydroxyl nachzuweisen, dies unbedingt verlangte. Der Körper muß nach meinen Feststellungen die empirische Formel $C_9H_{12}O_3$ haben, sodaß nach den auf Seite 82 dieser Arbeit angeführten Gründen nur die Formel:

$$C_6H_6<\begin{matrix}OC_2H_5\\ COOH\end{matrix},$$

also ein Aethoxy-Derivat einer Dihydrobenzoesäure in Betracht kommen kann. Die Bildung der zu Grunde liegenden Oxysäure würde auch leicht zu erklären sein und der Bildung von Methylalkohol aus Kaliumazetat:

$$\begin{array}{r|l} CH_3\cdot\boxed{COO}^- & K^+ \\ HO^- & H^+ \\ \hline CH_3\cdot OH + CO_2 & \end{array}$$

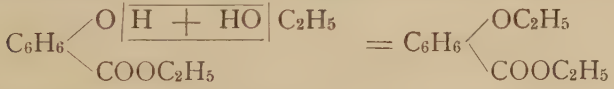
entsprechen; nämlich so verlaufen :



also eine Tetrahydro-Oxybenzoesäure liefern, die durch anodische Oxydation in die entsprechende Dihydrosäure übergeht.

Diese Erklärung wird auch dadurch gestützt, daß ich bei diesem Versuche die Bildung von Methylalkohol selber nachweisen konnte. (S. 55.) Waren nämlich die Bedingungen für die Entstehung von Methylalkohol vorhanden, so konnte ebenso leicht die gleiche Reaktion an dem elektrolytischen Rest der Estersäure eintreten.

Auf diese Weise kann aber nur der Aethylester der Oxysäure entstanden sein; der Aethyläther derselben, welcher nach dem Untersuchungsergebnis vorliegen muß, kann sich erst bei der Verarbeitung des Elektrolysenproduktes gebildet haben. Vielleicht dadurch, daß bei seiner Verseifung der darin enthaltene Oxyester mit dem Alkohol — durch Einfluß des alkoholischen Kali — unter Wasserabspaltung reagierte:



unter gleichzeitiger Verseifung:

Allerdings ist eine solche Bildung bisher nicht beobachtet worden.

Man könnte daher auch an eine polare Wirkung der p-Stellung, die ja bekannt ist, zur Erklärung des Vorganges denken und ihn dann einer Umlagerung zuschreiben, indem Wasserstoff und Aethyl ihre Stellen vertauschen:

Jedenfalls entspräche dieser Körper den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Titration, seine Entstehungsmöglichkeit ist gegeben und das indifferente Verhalten gegen

Azetylchlorid und Phenylhydrazin erklärt. Als hydrierte Aethersäure entfärbt er alkalische Permanganatlösung und ist in Soda und Alkalien löslich.

Zum Schluß möchte ich erwähnen, daß die Vorgänge sich, wie dies natürlich zu erwarten ist, augenscheinlich ganz gleichartig abspielen, ob Aethylesterkali oder Methylesterkali der Elektrolyse unterworfen wird. Darauf deuten nämlich die Feststellungen aus dem mit Methylestersalz ausgeführten Versuch I, der im übrigen hauptsächlich als Vorversuch zu betrachten ist.

Experimenteller Teil.

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure, Ester und Estersalz.

Zur Darstellung der Säure wählte ich den von A. von Baeyer (A. 245, 159 ff.) angegebenen Weg, der vom Terephtalsäureester ausgeht. Um zu diesem zu gelangen, wurde die von Herb (A. 258, 8 ff.) angegebene Methode angewendet, die das p-Toluidin als Ausgangsmaterial benützt. Die Vorschriften nach v. Baeyer resp. Herb führe ich hier wörtlich an, da ich bei meinen Versuchen eine Reihe von Abänderungen einführte, die für die Herstellung großer Mengen der betreffenden Substanzen wesentlich sind.

1. Terephtalsäure aus p-Toluidin.

(Herb, A. 258, 8 ff.)

„In einem gut ziehenden Abzuge werden in einem 5 Liter fassenden Kolben mit kurzem Hals 190 gr Kupfersulfat mit 1000 gr Wasser auf dem Sandbade erhitzt bis Lösung eingetreten ist. Unterdessen löst man 80 g p-Toluidin in 155 g konzentrierter Salzsäure und 750 g Wasser auf und gibt nach und nach zu der abgekühlten Lösung 55 g Natriumnitrit in 300 g Wasser gelöst hinzu.

Hat die Lösung des Kupfersulfats fast Siedetemperatur erreicht, so gibt man portionsweise 210 g grob zerstoßenes 96%iges Cyankalium hinzu und stößt etwa sich im Halse ansetzende, schwarze Masse mit dem Glasstabe hinab. Darauf setzt man einen Trichter auf den Hals des Kolbens und gießt die diazotierte Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschütteln in kürzester Zeit hinein, wobei man Sorge trägt, daß nichts überschäumt und man sich den Dämpfen der absiedenden

Blausäure nicht aussetzt. Mit den Dämpfen wird auch etwas p-Tolunitril übergerissen, doch beträgt dies sehr wenig und es verlohnt sich nicht, einen Rückflußkühler aufzusetzen.

Durch den heißen Inhalt des Kolbens wird sodann gleich ein kräftiger Strom von Wasserdampf durchgeleitet, wobei das p-Tolunitril mitübergeht. Ist der Dampfstrom kräftig genug, so ist alles Nitril übergegangen, wenn sich in der Vorlage etwa 1 bis 1 1/4 Liter Flüssigkeit angesammelt hat. Der das Destillat enthaltende Rundkolben wird dann in einer Kältemischung gekühlt bis er auf 0^0 abgekühlt ist, worauf man das Wasser von dem erstarrten Nitril durch einen Trichter trennt, der lose mit Baumwolle verstopft ist.

Zur Verseifung bringt man das Nitril in einen Rundkolben mit Rückflußkühler und erhitzt dasselbe mit 10 Teilen eines Gemenges, bereitet durch Mischen von drei Volumen konzentrierter Schwefelsäure und zwei Volumen Wasser zum Sieden. Nach 1/2 bis 1 Stunde sublimieren an die Kolbendecke und in den Hals des Kolbens lange Nadeln von p-Toluylsäure, welche die Beendigung der Reaktion anzeigen. Nach dem Erkalten verdünnt man den Kolbeninhalt mit Wasser, saugt die Mutterlauge ab und wäscht die gefärbte p-Toluylsäure mit Wasser. Dann löst man sie in Soda, filtriert und läßt eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade zufließen, bis die Farbe des Permanganats zwei Stunden lang stehen bleibt. Man fügt jetzt konzentrierte Natriumdisulfitlösung hinzu und säuert in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure an. Zuerst wird Terephtalsäure abgeschieden und erst später schweflige Säure, die dann das Manganhyperoxyd auflöst. Die Terephtalsäure wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Da sie noch etwas p-Toluylsäure enthält, wird sie mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol esterifiziert."

Hierüber schreibt v. Baeyer (A. 245, 140):

„Die so dargestellte Terephtalsäure enthält immer Spuren von p-Toluylsäure, welche man nur schwer durch Oxydation mit Permanganat entfernen kann, weil auch die erstere bei länger dauernder Digestion davon angegriffen wird. Die Säure muß

daher durch Umwandlung in den Methyläther gereinigt werden, der wegen seiner Schwerlöslichkeit hiezu besonders geeignet ist. Die Aetherifizierung der Terephtalsäure gelingt wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur sehr unvollkommen durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas, sehr leicht dagegen durch Zusammenbringen des Chlorids mit Methylalkohol, eine Methode, die bei allen Säuren dieser Gruppe mit Vorteil angewendet wird.

Fein gepulverte Terephtalsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit dann in überschüssigen Methylalkohol eingetragen. Das Abdestillieren des Phosphoroxychlorids ist nicht vorteilhaft, weil sich das Säurechlorid dabei bräunt und auch einen gefärbten Aether liefert, der nur durch Umkristallisieren aus Methylalkohol farblos erhalten wird; eine Operation, die bei größeren Mengen nur mit Hilfe des Extraktionsapparates bewerkstelligt werden kann.

Aus dem Methylalkohol scheidet sich der Aether wegen seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab, während der bei 32° schmelzende p-Toluylsäureaether gelöst bleibt. Man wäscht ihn mit Methylalkohol und läßt ihn dann an der Luft liegen, bis der Geruch nach p-Toluylsäureaether, welcher den Kristallen anhaftet, verschwunden ist.

Der so erhaltene rohe Terephtalsäureaether (Sp. 140°) braucht für die weitere Reaktion nicht noch besonders gereinigt (umkristallisiert) zu werden."

Als ich mich bei meinem ersten Versuche an diese Vorschrift hielt, machte ich sehr bald die Bemerkung, daß die „berechnete" Menge Phosphorpentachlorid keineswegs zur Esterifizierung der Terephtalsäure ausreichte. Es waren zur Überführung von 72 g (roher) Terephtalsäure in das Säurechlorid 280 g PCl_5 notwendig, während die theoretische Menge 95 g gewesen wären.

Nach dieser Erfahrung dürfte die Darstellung besser nach der Methode von Locher (Bl. (3) 11, 927) auszuführen sein, der zur Beschleunigung des Prozesses als Lösungsmittel Phos-

phoroxychlorid anwendet und außerdem die $3\,^1/_2$ fache Menge Pentachlorid benutzt.

Bei meinen weiteren Versuchen habe ich die Veresterung überhaupt unterlassen, da die Reinigung der Terephtalsäure über den Methylester von nicht oxydierter Toluylsäure an dieser Stelle fast zwecklos erschien. Es wird nämlich bei der Reduktion der so gereinigten Terephtalsäure zu Tetrahydrosäure infolge weitergehender Reduktion wieder etwas Toluylsäure gebildet. (Baeyer, A. 245, 160; s. S. 18 dieser Arbeit.) An Stelle der zeitraubenden und kostspieligen Veresterung wurde also schon bei der Verarbeitung der zweiten Portion (100 g) p-Toluidin nur eine Waschung mit Alkohol vorgenommen, in dem Toluylsäure löslich, Terephtalsäure dagegen so gut wie unlöslich ist.

Eine Reinigung der Säure in anderer Richtung schien jedoch notwendig. Es zeigte sich — beim Lösen der Terephtalsäure in Kalilauge — daß die mit schwefliger Säure resp. Sulfit und Schwefelsäure ausgefällte Rohsäure noch eine ziemliche Menge harziger Substanz sowie Braunsteinpartikelchen enthielt. Um sie davon zu reinigen, wurde die Säure in Alkali gelöst, die Lösung filtriert, etwas Sulfit zugefügt und abermals mit Salzsäure gefällt. Nach dem Trocknen am Wasserbade war die Terephtalsäure nunmehr rein weiß und zeigte im auffallenden Lichte, besonders an den Kanten der Bruchstücke, einen leichten, gelblichen Schimmer.

Außer den auf diese Art aus p-Toluidin hergestellten Säurequantitäten standen mir noch 500 g Terephtalsäure zur Verfügung, welche dem Laboratorium für diese Untersuchung von Herrn Dr. Pfleger, Chefchemiker der Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt a. M. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden waren. Es sei Herrn Dr. Pfleger an dieser Stelle hiefür der herzlichste Dank ausgedrückt.

2. Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure aus Terephtalsäure und Terephtalsäuremethylester.

Die v. Baeyer'sche Vorschrift über die Darstellung aus Methylester lautet:

(A. 245, 159 ff.) „10 g Terephtalsäureester wurden mit einem Gemisch von 25 g Natronlauge (s = 1,22; d. i. 240 g Natronlauge in 1000 ccm Wasser) und 25 g Wasser in einem Rundkolben erhitzt, bis vollständige Verseifung eingetreten und der Methylalkohol verjagt war. Die Eintragung des 3%-igen Natriumamalgams erfolgte in Portionen von 50 g bis zu einem Verbrauch von ca. 400 g, während der Inhalt des mit einem aufrechtstehenden Kühler verbundenen Kolbens bis zum Kochen erhitzt wurde. Wenn der Zusatz des Natriumamalgams immer rechtzeitig kurz vor Verschwinden des Natriums erfolgt und durch Zusatz von wenig Wasser dafür gesorgt wird, daß kein festes Salz sich ausscheidet, löst sich die aus einer herausgenommenen Probe abgeschiedene Säure nach 3—4 Stunden leicht in kochendem Wasser, was die Beendigung der Reaktion anzeigt. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird zur Entfernung der Kieselsäure mit Salzsäure neutralisiert, filtriert und in der Wärme angesäuert, worauf die Tetrahydroterephtalsäure als körnig-kristallinischer Niederschlag sich abscheidet."

Da ich — mit Ausnahme der ersten Portion — zur Herstellung der Tetrahydrosäure von der Terephtalsäure selbst und nicht von ihrem Methylester ausging (S. 16), entfiel die von Baeyer angegebene Verseifung und ich reduzierte sogleich — in Portionen von je 10 g — die Säure. Folgende Arbeitsweise hat sich bei meinen Versuchen bewährt:

Je 100 g Säure wurden in das Kaliumsalz — das Natriumsalz ist viel schwerer löslich — übergeführt, indem sie in eine Lösung von 85 g alkoholisch gereinigtem Aetzkali in 500 ccm Wasser portionsweise eingetragen wurden. Die Säure löst sich bei gutem Umschütteln ziemlich leicht bis auf Spuren eines dunklen, harzigen Körpers. Die nach Filtration vom Ungelösten erhaltene, klare, gelbliche Flüssigkeit wurde so verdünnt, daß in je 80 ccm der Lösung 10 g Säure enthalten waren. Die Reduktion nahm ich mit ca. 3%igem Natriumamalgam in 10 Portionen zu 80 ccm vor, wobei das Amalgam in Anteilen von je 50 g zugesetzt wurde, sobald sich keine Wasserstoffentwicklung mehr zeigte und die Flüssigkeit dabei immer —

am Rückflußkühler — in schwachem Sieden erhalten. Zur Reduktion waren so durchschnittlich 250 g—300 g Amalgam für je 10 g Säure erforderlich; theoretisch würden ca. 200 g ausreichen. Beim Zufügen der fünften Portion Amalgam wurden auch noch je 20 ccm Wasser in die Kölbchen gebracht um das Amalgam besser auszunützen und Salzabscheidung zu verhindern. Die Reduktion ist beendigt, wenn sich eine mit Salzsäure ausgeschiedene Probe der gebildeten Säure leicht in siedendem Wasser löst. Zur Vornahme der Probe entnimmt man am besten aus jedem Reduktionskölbchen je ein paar Tropfen der alkalischen Flüssigkeit und fügt dann soviel Salzsäure zu, bis rotes Kongopapier sich blau färbt. Der weiße Niederschlag wird auf ein kleines Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und dann eine Probe davon in wenig Wasser eingetragen, worauf man zum Sieden erhitzt. Ein bleibender Niederschlag zeigt noch unreduzierte Terephtalsäure an.

Ergab die Probe die Beendigung der Reduktion, so wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber resp. Amalgam abgegossen und dieses je dreimal mit Wasser ausgewaschen. Dann versetzte ich mit Salzsäure bis zu ganz schwach saurer Reaktion auf Lackmus und ließ zwecks Abscheidung der Kieselsäure über Nacht stehen. Am nächsten Tage wurde filtriert und die Tetrahydrosäure in der Wärme mit Salzsäure gefällt, von der soviel angewendet wurde, bis Blaufärbung von rotem Kongopapier eintrat. Nach Abkühlung auf 0^0 wurde die ausgeschiedene Säure abgenutscht, mit Wasser von 0^0 gewaschen und dann möglichst rasch auf dem Wasserbade getrocknet. Ich erhielt so Ausbeuten von 95 %—97 % der theoretischen Menge.

3. Δ^1-Tetrahydroterephtalsäureester.

von Baeyer stellte den Dimethylester der Tetrahydroterephtalsäure deshalb her, um über ihn die rohe Tetrahydrosäure zu reinigen, die — infolge einer weitergehenden Einwirkung des Natriumamalgams — immer etwas p-Toluylsäure enthält. Er schreibt (A. 245, 160): „Zur Entfernung derselben wird das Rohprodukt mit Methylalkohol und Salzsäuregas

aetherifiziert, das Produkt bis zum Verschwinden des fenchelähnlichen Geruches des p-Toluylsäureesters mit Wasserdämpfen behandelt und der zurückbleibende Aether aus heißem Wasser umkristallisiert.“ . . .

(S. 161): „Der so dargestellte Aether löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen in Oeltropfen aus, welche sich bald in lange, seidenglänzende Nadeln (Sp. = 39°) verwandeln. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und äußerst schwer in gut ausgebildeten Kristallen zu erhalten. Der Aether ist in festem Zustande geruchlos und zeigt bei der Verflüchtigung mit Wasserdämpfen einen schwachen, an Malonsäureaether erinnernden Geruch. Geruch nach Fenchel (s. o.) rührt von einer Verunreinigung mit p-Toluylsäureaether her.“

Die Angaben über die Veresterung der Tetrahydrosäure sind also dürftig. Ich stellte aus dem Rohprodukt unter dem Einflusse von Salzsäuregas und Methyl- bezw. Aethylalkohol sowohl Methyl- als auch Aethylester her, wobei ich folgende, die Baeyer'schen Ausführungen ergänzenden Beobachtungen machte:

Die Art des Alkohols hat auf Ausbeute und Esterifizierungsgeschwindigkeit keinen Einfluß, wohl aber die absolute Trockenheit des betreffenden Alkohols, der Tetrahydrosäure und des Salzsäuregases. Den größten Einfluß auf den glatten Verlauf der Reaktion scheint aber, wie alle Versuche zeigten, das Alter der zu veresternden Tetrahydrosäure zu haben. Ich machte nämlich die Bemerkung, daß die Esterifizierung bei meinen verschiedenen Versuchen nicht immer gleichartig verlief. Manchmal wurde die Lösung bei Anwendung einer Alkoholmenge, die etwa der sechsfachen theoretisch zur Veresterung erforderlichen Menge entsprach, schon nach fünf- bis sechsstündigem Einleiten von absolut trockenem Salzsäuregas klar, dann aber beobachtete ich auch wieder bei anderen Säurequantitäten, daß die Veresterung selbst bei 15—20stündigem Einleiten des Salzsäuregases und Gegenwart der 10—15fachen theoretischen Menge absoluten Alkohols keine vollständige wurde. Auch mehrstündiges Erwärmen des Esterifizierungs-

gemisches mit etwas konzentrierter Schwefelsäure führte in diesem Falle zu keinem positiven Resultate. Da nun immer derselbe — auf absolute Trockenheit geprüfte — Alkohol angewendet und das Salzsäuregas immer gleich sorgfältig getrocknet wurde, mußte die Ursache dieser Erscheinung in der Säure selbst liegen. Und da fand ich nun bei den in dieser Richtung vorgenommenen Versuchen, daß sich eine Tetrahydrosäure, die sofort nach dem möglichst raschen Trocknen esterifiziert wird, verhältnismäßig rasch und vollständig umsetzt, während eine nur wenige Tage alte Säure zur Veresterung eine viel größere Alkoholmenge und viel mehr Zeit erfordert, wobei aber unter Umständen eine vollständige Esterifizierung überhaupt nicht erreicht wird. Alte Säure wird am besten in Alkali gelöst und dann abermals gefällt und getrocknet, wenn die Esterifizierung gleich angeschlossen werden kann. Nach meinen Erfahrungen kann ich also folgende Arbeitsweise für die Herstellung von Aethylester empfehlen:

„Man bringt je 50 g Tetrahydroterephtalsäure in Rundkolben von ein Liter Inhalt und fügt je 300 ccm absoluten Alkohol hinzu. Bei Einhaltung der eben angeführten Bedingungen genügt diese Menge, um die Säure bei 4—6stündigem Einleiten vollständig trockenen Salzsäuregases bis auf einen ganz unbedeutenden Rückstand in Lösung zu bringen."

Die Hauptschwierigkeit aber bot nun die Reinigung des so erhaltenen Rohesters bezw. seine Trennung vom überschüssigen mit Salzsäure gesättigten Alkohol. Hier versagte die v. Baeyer'sche Angabe vollständig, d. h. die so erhaltenen Ausbeuten waren für meine Zwecke zu minimal. Während es von Baeyer nur auf die Identifizierung des Dimethylesters als solchen ankam, mußte ich trachten, möglichst quantitative Ausbeuten zu erhalten, um für die eigentliche elektrochemische Untersuchung genügend Material zu erlangen.

Ich versuchte also zunächst nach der v. Baeyer'schen Vorschrift S. 18/19) „das Produkt (die bei der Esterifizierung erhaltene, salzsauer-alkoholische Lösung des Dimethylesters) bis zum Verschwinden des fenchelähnlichen Geruches des p-Toluylsäureesters mit Wasserdämpfen zu behandeln." Bei dieser Behand-

lung verseifte sich aber der Ester, ehe noch der charakteristische Geruch verschwunden war: es fiel Tetrahydrosäure in großen Mengen aus der bis dahin klaren Lösung.

Da ich auf diesem Wege zu keiner brauchbaren Ausbeute gelangen konnte, suchte ich den Ester durch eine Vakuumdestillation von Salzsäure und Alkohol zu trennen. Bei einem Druck von 40 mm Quecksilbersäule und einer Temperatur von 50^0—55^0 gelang die Trennung ganz glatt und es trat auch keine Verseifung ein. Dagegen ging aber ein sehr großer Teil des Esters mit den Dämpfen flüchtig. Bei der Verarbeitung von 105 g Tetrahydroterephtalsäure konnte ich so — nach glatt erfolgter Veresterung — nur 60 g Dimethylester nach der Vakuumdestillation gewinnen.

Immerhin hatte ich nun soviel Material zur Verfügung, um an die Reinigung dieses Rohesters gehen zu können. Auch hierbei führten die v. Baeyer'schen Angaben nicht zum gewünschten Ziele. Vor allem versuchte ich jetzt, nachdem die dem Ester bei der Wasserdampfbehandlung so gefährliche Salzsäure zum größten Teile im Vakuum entfernt war, nochmals diese Methode anzuwenden. Um die letzten Reste Salzsäure zu entfernen, neutralisierte ich den Ester mit Sodalösung und wusch ihn dann mit Wasser. So behandelt, unterwarf ich ihn der Wasserdampfdestillation. Eine Verseifung trat nun allerdings nicht ein, doch liess sich auch der fenchelartige Geruch keineswegs entfernen, wennschon die Hauptmenge des p-Toluylsäureesters augenscheinlich überging; der Rückstand hatte aber selbst nach 15stündiger Behandlung mit Wasserdampf noch den eigentümlichen Fenchelgeruch.

Allerdings konnte dies von ganz minimalen Spuren zurückgehaltenen p-Toluylsäureesters herrühren und ich versuchte daher ohne weitere Rücksicht darauf den Ester, wie Baeyer angibt, „aus heissem Wasser umzukristallisieren." Es zeigte sich aber, dass das Wasser — wenigstens bei grösseren Mengen Ester — wegen der geringen Löslichkeit des Esters ein recht ungeeignetes Mittel für das Umkristallisieren war. Auch schied sich der Ester meist als Oel aus, das schwer zum Erstarren zu bringen war. Nach vergeblichen Versuchen mit Alkohol

und Aether etc. schien mir von sonstigen Lösungsmitteln noch am ehesten Petroläther zur Umkristallisation geeignet; aber auch in ihm ist der Ester zu schwer löslich um grössere Mengen umzukristallisieren. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes eignet sich aber diese Methode gut, weil der Ester aus Petroläther immer kristallinisch — nie ölig ausfällt. Die Kristalle, die ich so erhielt, zeigten nach dem Abpressen auf Ton und längerem Stehen an der Luft auch den fenchelartigen Geruch nicht mehr. Dagegen ergab die Schmelzpunktbestimmung: Sp. = 34,5° (gegen Sp. = 39° nach v. Baeyer).

Ich stellte eine grössere Reihe von Versuchen an, um den Ester durch Umkristallisieren zu reinigen und fand dabei noch einen Weg, der wenigstens etwas bessere Ausbeuten lieferte:

60 g Rohester löste ich in möglichst wenig Alkohol und fügte dann soviel Wasser zu, dass sich eben eine Trübung zeigte, die durch wenige Tropfen Alkohol wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Beim Abkühlen auf 0° erhielt ich so 32 g des Esters in fast reinen weissen Nadeln, die nur noch schwach nach Fenchel rochen und nach längerem Stehen auf Ton ganz geruchlos wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 37,5°, war also immer noch 1,5° tiefer als der von Baeyer angeführte. Als ich die Mutterlauge bei Zimmertemperatur abermals mit Wasser — wie angegeben — behandelte und dann auf 0° abkühlte, erhielt ich noch eine zweite, aber bräunlich gefärbte Portion, die mir zur weiteren Verarbeitung zu unrein schien. Deshalb löste ich sie wieder im Alkohol der Mutterlauge und stellte durch Verseifen wieder Tetrahydrosäure her, die ich mit frischer Säure weiterverarbeitete.

Alle diese Versuche zeigten mir, dass ich durch Umkristallisieren nicht wohl zu einem günstigen Resultate gelangen würde; auch brachte die Trennung des Esters vom Alkohol und Salzsäure durch Vakuumdestillation noch zu grosse Verluste mit sich. Ich stellte also auch in dieser Richtung neue Versuche an:

Der Dimethylester wurde diesmal dadurch von Salzsäure und Alkohol getrennt, daß der Inhalt des Esterifizierungskolbens in viel Wasser ($3^1/_2$ Liter) eingetragen wurde, wobei sich der Ester teils kristallinisch — auf der wässerigen Emulsion schwimmend — teils ölig am Boden des Gefäßes ausschied. Dieser ölige Anteil erstarrt aber auch nach einiger Zeit, worauf der Ester abgenutscht wird. Das Filtrat wird ausgeäthert. Da der so erhaltene Ester noch Salzsäure eingeschlossen enthält, wird er in Aether gelöst und mit 1%iger Sodalösung bis zur Neutralisation geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers erhielt ich so 57 g Dimethylester.

Aber auch diese Methode war noch sehr mangelhaft, da das Ausäthern der großen Alkohol-Wasser-Quantitäten sehr zeitraubend und mit großen Verlusten an nicht wieder zu gewinnendem Alkohol und Aether verbunden war; auch Verluste an Ester waren unvermeidlich.

Inzwischen hatte ich auch den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Diaethylester der Tetrahydroterephtalsäure hergestellt und suchte daher zu einer auf beide Ester anwendbaren ökonomischeren Reinigungsart zu gelangen. Es handelte sich dabei immer darum, 1) die großen Salzsäuremengen aus der Ester-Alkohol-Lösung zu entfernen und 2) den von Salzsäure und Alkohol getrennten Rohester noch weiter, besonders vom p-Toluylsäureester, zu reinigen.

Ich versuchte die Hauptmenge der Salzsäure durch Ausblasen mit Wasserstoffgas zu vertreiben, doch fiel die Konzentration nach achtstündigem Einleiten nur von 8,2 n auf 5,9 n; eine weitere Abnahme ging nur noch äußerst langsam vor sich, sodaß auch diese Methode nicht praktisch durchführbar erschien.

Nun dachte ich daran, die Salzsäure zu neutralisieren. Um Wasserbildung zu verhindern und einer großen Volumenvermehrung aus dem Wege zu gehen, schien mir trockenes Ammoniakgas als das geeignetste Neutralisationsmittel. Das sich bildende Ammoniumchlorid war ja in der alkoholischen Salzsäure resp. später im Alkohol fast unlöslich und mußte sich daher leicht entfernen lassen.

Ein im Kleinen vorgenommener Versuch, die Salzsäure durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas als Ammoniumchlorid zur Abscheidung zu bringen, verlief sehr günstig. Es ließ sich auch in dem erhaltenen Produkte kein Säureamid oder organisches Ammoniumsalz nachweisen, was auf eine Einwirkung des Ammoniaks auf den Ester selbst hätte schließen lassen können.

Im Folgenden sei die von mir eingehaltene Arbeitsweise angegeben, die sich als sehr brauchbar erwies, indem sie zu fast theoretischen Ausbeuten führte und keine besonderen Schwierigkeiten bot:

„Da gewöhnlich bei der Veresterung ein ungelöster Rückstand verbleibt, die ca. 8 n-salzsaure Lösung aber nur durch Asbest filtriet werden könnte, läßt man gut absitzen und dekantiert dann die klare Lösung möglichst vollständig. Den Rückstand spült man mit Alkohol auf ein Filter. Das Filtrat bringt man zur dekantierten Lösung in einen geräumigen Stutzen und leitet nun durch ein weites Rohr, das zweckmäßig in einen Trichter ausläuft, sorgfältigst getrocknetes Ammoniakgas ein. Das Rohr wird beim Einleiten immer hin- und herbewegt um das Ammoniakgas vollständig zur Absorption zu bringen.

Von Zeit zu Zeit muß man von den großen Mengen des gebildeten Ammoniumchlorids abnutschen, da sonst die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht und das Ammoniak dann nicht mehr gut gebunden wird. Das auf einer großen Nutsche gesammelte Ammoniumchlorid enthält immer noch etwas Ester eingeschlossen. Dieser kann leicht gewonnen werden, indem man den Nutscheninhalt in möglichst wenig Wasser löst, mit Aether extrahiert und den letzteren dann vom gelösten Ester abdestilliert. Auf diese Weise wurden aus 705 g Ammonchlorid 10,0 g Diaethylester erhalten.

Das Einleiten des Ammoniaks wird bis zu ganz schwach alkalischer Reaktion fortgesetzt und das letztemal nicht durch das angesammelte Ammoniumchlorid, das ja noch viel Salzsäure enthält, filtriert, sondern ein zweites Filter verwendet. Man erhält so, nach Vereinigung aller Filtrate eine etwas

Ammoniak enthaltende Lösung des Esters in Alkohol. Dieser wird abdestilliert, wobei man, wenn der geringe Überschuß an Ammoniak übergegangen ist, am besten einen kräftigen Kohlensäurestrom durch den Ester leitet. Das Übergehen des Alkohols wird dadurch sehr beschleunigt. Wenn nichts mehr am Wasserbade überdestilliert, behandelt man den Rückstand, der noch etwas ausgeschiedenes Ammoniumchlorid enthält, mit Wasser und extrahiert den Ester mit Aether. Nach dem Abdestillieren des letzteren erhält man so eine fast theoretische Ausbeute an bräunlichem Rohester, der über geschmolzenem Natriumsulfat stehen gelassen wird, um die letzte Feuchtigkeit zu entfernen; er wird dabei völlig klar.

Um nun diesen Rohester noch vom p-Toluylsäureester und sonstigen Verunreinigungen zu befreien, suchte ich ihn zu fraktionieren. Ein mit 40 g des rötlich braunen Rohesters vorgenommener Vorversuch zeigte in der Tat, daß er diese Behandlung selbst bei Atmosphärendruck ohne nennenswerte Zersetzung verträgt. Ganz unbedenklich kann also die Vakuumdestillation zur Reinigung angewendet werden.

Ich erhielt folgende Fraktionen:

1. 32^0—52^0 etwas Aether;
2. 80^0—135^0 etwas Wasser und wenig Toluylester (Fenchelgeruch);
3. 275^0—285^0 (Kp. = ca. 280^0) Reiner Ester (28 g);
4. ca. 3 g bräunliches, dickflüssiges Öl als Rückstand.

Der so erhaltene reine Tetrahydroterephtalsäureaethylester ist ein fast farbloses, leicht bewegliches Öl von schwach aromatischem Geruch. Ein erst vorhandener, stechender Geruch wird durch Durchblasen eines Wasserstoffstromes in kurzer Zeit entfernt. Er verschwindet auch schon bei längerem Stehen des Esters an der Luft und rührt wohl von einer leichten Zersetzung bei der Destillation her. Die Elementaranalyse dieses Öles zeigte, daß tatsächlich der reine Ester: $C_6H_8(COO.C_2H_5)_2$ vorlag.

Substanz g	gefunden: CO_2 (g)	H_2O (g)	entsprechend: C %	H %
0,4500	1,0470	0,3194	63,46	7,89
0,5379	1,2498	0,3830	63,32	7,91

Die für $C_6H_8(COO.C_2H_5)_2$ berechneten Werte sind: C = 63,72 %, H = 7,96 %, die Mittelwerte meiner Analysen: C = 63,39 %, H = 7,90 %.

Daraufhin wurde die vorhandene Gesamtmenge an Rohester (410 g) der Vakuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge des Tetrahydroesters geht bei einem Druck von 16 mm zwischen 167° und 168° über. Die ersten Anteile zeigen noch schwachen Fenchelgeruch, die Mittelfraktion hat einen schwachen, aromatischen Geruch, ist fast farblos und zeigt im auffallenden Lichte ein bläuliches Opaleszieren. Die letzten Anteile werden gelblich und dickflüssiger. Als sich leichte, weiße Dämpfe bildeten, wurde das weitere Destillat getrennt aufgefangen und so 16½ g dickes, gelbes Öl erhalten, aus dem sich nach einigen Tagen weiße Kristalle reichlich ausschieden. Der harzige Destillationsrückstand wurde nicht weiter verarbeitet. Ich erhielt als Endprodukte der Fraktionierung:

1. 2,0 g Wasser;
2. 5,0 g Toluylsäureester;
3. 371,0 g Tetrahydroterephtalsäurediaethylester;
4. 16,5 g dickliches, gelbes Öl mit weißen Kristallen;
5. 7,0 g braune, zähe, harzige Masse.

Den Kristallbrei der Fraktion 4 ließ ich noch drei Monate an der Luft stehen, ohne daß sich irgend etwas zu ändern schien. Durch Absaugen und Trocknen auf Ton konnte ich 7,0 g weiße Kristalle erhalten. Das abgesaugte Öl war Diaethylester. Die Kristalle lösen sich leicht in Alkali oder Soda, die Lösung reduziert sofort Permanganat. Da es sich also um eine hydrierte Säure handeln mußte, war der Schluß auf freie Estersäure naheliegend. Daß die Substanz ein Derivat der Tetrahydroterephtalsäure ist, stellte ich auf folgende Weise fest: Ich kochte eine Portion mit NaOH zwei Stunden am

Rückflußkühler, wobei sich die Lösung etwas gelb färbte. Auf Ansäuern mit HCl fällt eine reinweiße Säure, die in heißem Wasser leicht löslich ist, alkalisches Permanganat sofort entfärbt und ohne zu schmelzen sich verflüchtigt: Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure.

Es ist klar, daß nach diesen Ergebnissen die Substanz eine Estersäure der Tetrahydroterephtalsäure sein mußte. Da ich inzwischen die freie Estersäure aus dem Esterkaliumsalz näher studiert hatte (s. S. 32) wollte ich feststellen, ob sie mit dieser identisch wäre. Die Kristalle wurden durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther und Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel gereinigt. Ich erhielt so zuletzt Kristalle, welche, wie die aus dem Esterkaliumsalze erhaltene Estersäure, bei 81,5° schmolzen und auch unter dem Mikroskope mit ihr identisch erschienen. Die Bildung von Estersäure aus dem Diaethylester bei der Vakuumfraktionierung erklärt sich einfach dadurch, daß der Ester nicht ganz wasserfrei war. Die Zersetzung tritt aber, wie sich gezeigt hat, nur in sehr geringem Maße ein.

4. Darstellung der Estersalze aus Methyl- und Aethylester.

Durch die auf den Seiten 21—23 beschriebenen Versuche hatte ich zusammen 89 g ziemlich reinen Dimethylester gewonnen, aus denen ich nach der im Folgenden beschriebenen Methode 60 g Methylestersaures Kali erhielt; mit dieser Menge wurden die ersten orientierenden Elektrolysen ausgeführt.

Der gut getrocknete und dann gewogene Ester wird mit der berechneten Menge titrierter, alkoholischer Kalilauge bis zum Estersalz verseift, indem man ihn in der ca. fünffachen Menge Alkohol löst und die Lauge in der Kälte unter kräftigem Schütteln ganz langsam zutropfen läßt. Dann läßt man über Nacht stehen, wobei sich die Flüssigkeit trübt und sich ein in kaltem Wasser leicht löslicher Niederschlag bildet. Es ist dies toluylsaures und tetrahydroterephtalsaures Kali. Die Verseifung verläuft bekanntlich nicht glatt bis zum Estersalz, sondern es bildet sich immer eine beträchtliche Menge neutrales Salz, während ein Teil des Diesters überhaupt nicht

angegriffen wird. Die Ausbeuten werden besser, je langsamer die Lauge zugefügt, je besser geschüttelt wird und je geringer die Konzentration der Esterlösung ist.

Das Filtrat von diesem Niederschlage wird nun im CO_2-Strom am Wasserbade bis zur Trockne abdestilliert. Die zurückbleibenden, weißen Krusten werden mit möglichst wenig Wasser behandelt: das Estersalz löst sich, während der unverseifte Diester als Öl ungelöst bleibt. Der Dimethylester wird durch Ausaethern entfernt und die wässerige Estersalzlösung möglichst rasch am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Da hierbei immer etwas Verseifung zu Tetrahydroterephtalsaurem Kali eintritt, wird der trockene Rückstand mit Alkohol aufgenommen und von dem ungelöst gebliebenen, neutralen Salz abfiltriert. Endlich wird der Alkohol dieser Lösung am Wasserbade verjagt und das zurückbleibende, reine Estersalz gleichzeitig so getrocknet. Es ist rein weiß und kristallinisch.

Der Versuch, die Tetrahydrosäure direkt nach der von Volhardt für den Bernsteinsäuredimethylester angegebenen Methode in die Estersäure überzuführen, welche bei einer großen Anzahl von Dikarbonsäuren sehr gute Resultate ergeben hat, mißlang sowohl bei Anwendung von Methyl- als Aethylalkohol. Nach Vorschrift wurden je zehn Teile Säure mit 15 Teilen Methylalkohol (resp. Aethylalkohol) und 0,5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach vierstündigem Erhitzen hatte sich aber die Menge des Ungelösten anscheinend nicht verringert. Es wurde nun im Verlaufe weiterer sechs Stunden immer mehr Alkohol zugefügt, sodaß die Mengenverhältnisse zuletzt folgende waren:

79 g Tetrahydroterephtalsäure,
360 g Methylalkohol (= 24fache th. M.),
12 g konzentrierte Schwefelsäure.

Aber auch nach weiterem zehnstündigem Kochen schien die Menge der ungelösten Tetrahydrosäure unverändert. Es ist also die Darstellung von Estersäure auf diese Weise nicht möglich.

In der Folge stellte ich nur noch Diaethylester her. Ehe ich durch die auf Seite 24—25 angegebene Methode zu ganz reinem Diaethylester gelangte, hatte ich durch meine früheren Versuche 240 g Rohester erhalten, d. h. einen bräunlich gefärbten Ester, der nach Fenchel roch, und also noch p-Toluylsäureester enthielt. Zur Herstellung der ersten Portion des Tetrahydroterephtalaethylestersauren Kali (141 g) verwendete ich nun diese 240 g Rohester ohne weitere Reinigung. Ich glaubte darauf umsomehr verzichten zu können, als bei der Weiterverarbeitung (Halbverseifung) eine Trennung vom p-Toluylsäureester stattfinden mußte:

Angenommen, der p-Toluylsäureester wird von der alkoholischen Kalilauge unter den gegebenen Bedingungen verseift, so fällt er als Toluylsaures Kali aus und wird durch Filtration entfernt. Wird er dagegen nicht verseift, so bleibt er — nach dem Eindampfen des Filtrats und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser — mit dem unverseiften Tetrahydroester als Öl vereint und wird durch die Aetherextraktion mit diesem entfernt.

Es schien mir also die Halbverseifung selbst als Mittel zur Reinigung des Rohproduktes geeignet. Ihr Verlauf war folgender:

240 g Rohester wurden filtriert und mit 200 ccm Alkohol versetzt. Zu dieser klaren, bräunlichen Lösung wurden unter kräftigem Schütteln in der Kälte innerhalb drei Stunden 620 ccm einer alkoholischen Kalilauge, welche 97 g KOH auf 1000 ccm enthielt, zutropfen gelassen. Die theoretisch nötige Menge zur Halbverseifung von 240 g reinem Diester wären 618 ccm dieser Lauge. Es sei hier gleich bemerkt, daß die Ausbeute eine etwas bessere wird, wenn man den Ester in der mindestens fünffachen Menge Alkohol löst und die Verseifung in kleineren Portionen — bis zu 50 g Ester — vornimmt.

Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet allmählich einen weißen Niederschlag aus. Sie wird über Nacht stehen gelassen und dann ganz nach der auf Seite 28 angegebenen Methode weiter behandelt. Ich erhielt so:

22 g unverseiften Diaethylester, entsprechend 22 g Ester
61 g regenerierte Tetrahydrosäure, » . 80 g »
130 g Aethylestersaures Kali, entsprechend . 123 g »
225 g Ester

In den 240 g Rohester waren also noch ca. 15 g Wasser und sonstige Verunreinigungen enthalten. Vom Diester hatten sich etwa 50 % halbverseift. Die bei diesem Versuch zurückgewonnenen 22 g Diaethylester wurden mit weiteren 12 g — aus den früheren Operationen erhaltenen — Ester ebenso halbverseift — (112,90 ccm 97/1000 alkoholische Kalilauge) — und dabei erhalten:

8,0 g unverseifter Diaethylester, entsprechend 8 g Ester
9,5 g regenerierte Tetrahydrosäure, » 13 g »
11,0 g Esterkalisalz, entsprechend . . . . 10 g »
31 g Ester,

was einem Verluste von 3 g Ester entspräche. Es haben sich aber hier nur etwa 30 % des Esters halbverseift, obwohl die Bedingungen günstiger gewesen wären. Da ferner 23,5 % unverseift blieben (gegen nur 9 % beim vorigen Versuche), scheint der Beweis geliefert, daß der im Rohester vorhandene Toluylsäureester durch die alkoholische Kalilauge weniger leicht angegriffen wird als der Ester der Tetrahydrosäure und sich daher im „unverseiften Diaethylester" ansammelt. Dadurch erklärt sich auch die Reinigung des Rohesters durch die Halbverseifung resp. die durch eine Verbrennung bewiesene Reinheit des erhaltenen Esterkalisalzes.

Mit den durch diese beiden Halbverseifungen erhaltenen 141 g Estersalz wurde der elektrolytische Versuch II (Seite 40 ff.) ausgeführt.

In ähnlicher Weise wurden auch die durch Vakuumfraktionierung (Seite 26) erhaltenen 371 g Diaethylester gemeinsam mit den aus dem Vorversuche (Seite 25) gewonnenen 28,0 g Ester in Estersalz übergeführt. Diese Operation wurde in drei Portionen zu je 133 g vorgenommen. Ich versetzte den Ester mit je 400 ccm Aethylalkohol und fügte zu dieser Lösung — im Kolben — tropfenweise und unter kräftigem Schütteln je 385 ccm einer alkoholischen Kalilauge, welche

einen Gehalt von 86,80 g Kali in 1000 ccm hatte. Für 399 g Ester also zusammen 1155 ccm Lauge, entsprechend 100,2 g Kali. Die theoretisch notwendige Menge wären 98,9 g Kali gewesen.

Die Halbverseifung verlief diesmal sehr glatt und wurde ganz so vorgenommen, wie dies auf Seite 27/28 beschrieben ist. Als Endergebnis der Operation erhielt ich:

45,0 g unverseiften Ester, entsprechend .	45,0 g	Ester
61,5 g regenierte Säure, » . .	82,0 g	»
283,0 g Esterkalisalz, entsprechend . . .	271,0 g	»
	398,0 g	Ester.

Da ich von 399 g Ester ausging, war der Verlust diesmal ein ganz minimaler. Die Ausbeute, nämlich das Verhältnis des halbverseiften Esters zum überhaupt vorhandenen, beträgt 68 %.

Zur Identifizierung des Esterkalisalzes wurde die Estersäure dargestellt und diese der Elementaranalyse unterworfen. 3 g Estersalz wurden mit Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier behandelt und die als farbloses Öl ausgeschiedene Estersäure mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisiert die anfangs ölige Säure nach kurzem Stehen zu einer rein weißen, geruchlosen Masse, die sich aus Petrolaether oder Schwefelkohlenstoff leicht umkristallisieren läßt. Sie bildet farblose, ziemlich lange, flache Nadeln, die bei 81,5°—82° schmelzen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

Substanz:	gefunden:		entsprechend:	
(g)	CO_2 (g)	H_2O (g)	C %	H %
0,1987	0,4401	0,1273	60,41	7,17
0,1932	0.4290	0,1232	60,57	7,13

Der berechnete Wert für $C_6H_8{<}^{COOH}_{COOC_2H_5} = C_{10}H_{14}O_4$ ist C = 60,60 %, H = 7,07 %.

Somit scheint das auf diesem Wege erhaltene Estersalz vollständig rein zu sein. Mit diesem Materiale wurden die elektrolytischen Versuche III und IV angestellt.

An dieser Stelle möchte ich noch die Resultate meiner Untersuchung der Estersäure und des Estersalzes anführen, über welche ich in der Literatur bisher nichts näheres finden konnte:

Die freie Säure ist in Alkohol, Aether, Azeton und Chloroform leicht löslich, fast unlöslich dagegen in heißem und kaltem Wasser. In Petrolaether und Schwefelkohlenstoff löst sie sich in der Wärme bedeutend besser als in der Kälte (s. oben). Die Estersalzlösung gibt mit Zinknitrat und mit Kadmiumnitrat schöne Kristallausscheidung; ersteres leichte, kleine, zu Büscheln vereinigte, letzteres breite, flache, große Nadeln, die teilweise vom Aether gelöst werden. (Das Lösliche ist freie Estersäure.) Quecksilber-, Kupfer- und Aluminiumsalze geben dichte, gelb bezw. blaugrün und weiß gefärbte Fällungen. Mit Bleinitrat entstehen große, zugespitzte Nadeln, Wismutnitrat setzt infolge des Gehaltes an freier HNO_3 die Estersäure in Freiheit. Silbernitrat endlich bewirkt einen dichten, weißen Niederschlag, der in Salpetersäure oder Ammoniak leicht löslich ist.

Elektrolyse.

1. Ausführung der Elektrolyse.

Bei den Elektrolysen bediente ich mich des Hofer'schen Zersetzungsapparates. (B. 27, 461). Dieser besteht aus zwei knieartig gebogenen Glasgefäßen, die mittels einer in Metall gefaßten Gummidichtung durch zwei Schrauben so aufeinander gepreßt werden können, daß ihre beiden einander entsprechenden Öffnungen aufeinanderzuliegen kommen und ein gasdichter Verschluß gegen außen erzielt wird. Dabei wird noch ein Pergamentblättchen zwischen die Dichtungsringe gepreßt, wodurch zwar ein Vermischen der Lösungen beider Gefäße vermieden, dem Stromdurchgange aber kein Hindernis geboten wird. Die Gefäße besitzen am oberen Ende Zuführungsröhren für die Elektroden und Ableitungsröhren für sich entwickelnde Gase; an der Unterseite ist je ein Röhrchen für das Ablassen

der Elektrodenflüssigkeit oder eventl Zuleiten eines Gases angeschmolzen. Die nicht für die betreffende Untersuchung benötigten Röhrchen werden mit Gummistopfen bezw. Schlauch und Quetschhahn gasdicht verschlossen. Die Elektroden sind aus Platin: die Kathode eine Scheibe, die Anode ein spiralig gewundener Platindraht von 1,5 mm Durchmesser, mit 1,0 qcm in die Anodenflüssigkeit tauchender Oberfläche. Der ganze Apparat wird während der Elektrolyse mit Wasser gekühlt. Bei meinen Untersuchungen war die Kathodenflüssigkeit eine 40%ige wässerige Lösung von reinstem, speziell chlorfreiem Kaliumkarbonat, durch welche zur Umsetzung der sich bei der Elektrolyse bildenden Kalilauge ein schwacher Kohlensäurestrom — aus einem Thiele'schen Kohlensäureapparat — geschickt wurde.

2. Elektrolytische Versuche.

I. Tetrahydroterephtalmethylestersaures Kali mit Kaliumazetat. (1 Mol : 3 Mole).

Die Anodenflüssigkeit bestand aus einer wässerigen, klaren Lösung von:

1 Mol Estersalz (1,5 : 1 aq.) und
3 Mol Kaliumazetat (1,5 : 1 aq.)

Zur Verfügung standen mir im Ganzen 60 g Methylesterkalisalz (Seite 21), die nun der Elektrolyse unterworfen wurden. Schon wenige Minuten nach Beginn derselben konnte man dicke, ölige Tropfen sich auf der Anodenflüssigkeit ausscheiden sehen, die im weiteren Verlaufe der Elektrolyse eine dicke, zusammenhängende Oelschicht bildeten.

1. Elektrolyse. i = 1,5 A. Dauer = 1 St. 45 Min.

Angewendet:	11,3 g	Estersalz
	15,0 g	Azetat
	18,0 g	Wasser
Ausbeute:	3,3 g	Ester.

2. Elektrolyse. i = 1,5 A. Dauer = 4 St.

Angewendet:	12,0 g	Estersalz
	16,0 g	Azetat
	18,0 g	Wasser
Ausbeute:	6,1 g	Ester.

3. Elektrolyse. i = 1,5 A. Dauer = 4 St.

Angewendet: 12,0 g Estersalz
16,0 g Azetat
19,0 g Wasser

Ausbeute: 6,0 g Ester.

4. Elektrolyse. i = 1,5 A. Dauer = 4 St.

Angewendet: 12,0 g Estersalz
16,0 g Azetat
19,0 g Wasser

Ausbeute: 6,5 g Ester.

5. Elektrolyse: i = 1,5 A. Dauer = 4 St.

Angewendet: 12,0 g Estersalz
16,0 g Azetat
19,0 g Wasser

Ausbeute: 6,3 g Ester.

Die Trennung des Esters von der Anodenflüssigkeit geschah im Scheidetrichter; nach Vereinigung der einzelnen Anteile wurden 28,2 g Ester erhalten. Nach der Entfernung des Esters verblieb jedesmal ca. 20 g Restflüssigkeit. Sie reagierte alkalisch, wurde ausgeäthert und gab so nach dem Verdunsten des Aethers aus den 5 Portionen noch insgesamt 2,7 g Ester, die von der Hauptmenge getrennt aufbewahrt wurden. Der gebildete Ester riecht angenehm aromatisch, ziemlich intensiv und — beim Erwärmen besonders — ganz ausgesprochen nach frischem Fichtenharz. Er ist im Rohzustande ein dickes gelbbraunes Öl, das beim Erwärmen dünnflüssig wird und neutral reagiert. Die gesammelte Restflüssigkeit — im ganzen 77,0 g aus 4 Elektrolysen — wurde nochmals elektrolysiert. Nach $3^1/_2$ Stunden erhöhte sich der Widerstand des Elektrolyten bedeutend, der Ester setzte sich am Boden des Gefässes ab und die überstehende Flüssigkeit war gelblich braun gefärbt, während sie bisher rotbraun erschien. Ich unterbrach die Elektrolyse: es zeigte sich, daß die sonst alkalische Restflüssigkeit nunmehr sauer reagierte: der Elektrolyt war erschöpft. Nach der Neutralisation mit Bikarbonat und Stehenlassen im Scheidetrichter konnte ich

noch eine geringe Menge Ester ausäthern, die ich mit der vorher aus Aether erhaltenen vereinigte.

Das während der Elektrolyse entweichende Gas habe ich analysiert; es ergaben sich folgende Werte:

Zeit nach Beginn der Elektrolyse:	CO_2 %	O_2 %	CO %	Gasrest %
45 Minuten	80,8	0,2	0,2	18,8
2 Stunden	73,9	1,2	1,2	23,7
$3^3/_4$ Stunden	67,0	0,6	1,0	31,4

Die Untersuchung des Gasrestes durch Verbrennung in der Bürette nach Winkler ergab Werte, die so stark von den für Aethan zu erwartenden abwichen, daß man eine Beimengung von Methan annehmen konnte. Um dies mit Sicherheit festzustellen, wurde eine grössere Menge des Gases über Natronlauge aufgefangen, von Sauerstoff und Kohlenoxyd durch die entsprechenden Absorptionsmittel befreit und der Gasrest (ca. $^3/_4$ Liter) im Verbrennungsrohr über Kupferoxyd mit Luft verbrannt. Ich erhielt:

0,2322 g H_2O entsprechend: 0,0258 g H und
0,3684 g CO_2 » 0,1005 g C.

Dividiert man diese Gewichtsverhältniszahlen durch die betreffenden Atomgewichte, (1 bezw. 12), so erhält man für:

$$C = 83{,}75 \times 10^{-4},$$
$$H = 258{,}00 \times 10^{-4},$$

nun ist aber 83,75 : 258,00 = 1 : 3,081, was dem Atomverhältnisse 1 : 3 des C : H im Aethan so nahe kommt, daß auf das Vorhandensein einer größerer Menge Methan neben Aethan im Gasreste nicht geschlossen werden kann. Woher die — übrigens nur bei diesem Versuche beobachteten — Abweichungen herrührten, habe ich nicht weiter festgestellt.

Aus dem Ergebnis der Gasanalysen ist die Abspaltung von Kohlensäure aus dem Estersalze ersichtlich, bis nach $3^3/_4$ Stunden im wesentlichen nur noch Azetatzersetzung

(67 % CO_2 und 33 % C_2H_6) zu erfolgen scheint. Eine Regeneration der Estersäure ist, nachdem meist weniger als 1 % O_2 auftritt, nicht zu erwarten.

Nach diesen Feststellungen wurden nun mit den 28,2 g durch die Elektrolysen erhaltenen Rohesters eine Reihe von orientierenden Versuchen angestellt:

Vorversuche über die Behandlung des elektrolytisch gebildeten Esters.

Um zu erfahren, wie sich das Elektrolysenprodukt am besten verarbeiten ließe, habe ich verschiedene Vorversuche ausgeführt. Das Nächstliegende war die direkte Verseifung des Öls:

Der Rohester, welcher sich leicht in Alkohol löst, wurde mit überschüssigem, alkoholischem Kali 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach Vertreiben des Alkohols im Kohlensäurestrom und Entfernung des unverseift gebliebenen Esters durch Ausäthern erhält man die wasserlöslichen Kalisalze der betreffenden Säuren. Die wässerige Lösung entfärbt alkalische Permanganatlösung sofort. Säuert man die Salzlösung mit Schwefelsäure an, so erhält man erst eine milchige gelbliche Trübung, aus der sich dann bald ein gelbliches Öl — am Boden — und ein brauner, harzig-klebriger Schaum — an der Oberfläche — abscheidet: Die freien Säuren in unreinem Zustande. Sie zeigen einen unangenehmen, etwas an Stiefelwichse erinnernden, sehr anhaftenden Geruch.

Ein Versuch, die noch sehr unreinen Säuren durch wiederholtes Lösen in Alkali und Ausfällen zu reinigen, scheiterte daran, daß die verunreinigenden dunkeln, harzigen Anteile immer mitgerissen wurden.

Als sehr zweckmässig erwies sich dagegen die Reinigung dieser Substanzen durch Behandlung mit Kadmiumsulfat, eine Methode, die sich auch bei der Stumpf'schen Arbeit bewährt hatte. Behandelt man nämlich die oben erhaltene, wässerige Kalisalzlösung mit Kadmiumsulfat, so fällt erst Kadmiumkarbonat und nach dieser flockigen Kohlensäurefällung ein

klumpiger Niederschlag das Kadmiumsalz der Säuren. Der flockige Kadmiumkarbonat-Niederschlag ist aber nicht weiß, sondern bräunlich: er enthält einen großen Teil der harzigen Verunreinigungen. Filtriert man, wenn sich eben die klumpige Ausscheidung zu bilden beginnt, so erhält man ein lichtgelbes Filtrat, während die bisherige Lösung braun gefärbt war. Beim Ansäuern bildet sich nun fast gar kein harziger Schaum, sondern nur eine rein weiße Trübung, die sich nach einiger Zeit zu fast farblosen Öltröpfchen verwandelt. Im günstigen Falle erstarren diese nach einigem Stehen resp. bildet sich ein flockiger, weißer Niederschlag, der unter dem Mikroskope undeutlich kristallinische Struktur zeigt.

Bei einem zweiten Versuche wurde der Ester zunächst bei gewöhnlichem Luftdruck fraktioniert und dann bei 220° das Vakuum angeschlossen. Ich erhielt so zuerst 4 Fraktionen unter Atmosphärendruck, eine fünfte im Vakuum:

1. 81—145° sehr wenig, enthält etwas H_2O, farblos;
2. 145—196° ca. $^1/_3$ der Hauptmenge, farblos;
3. 196—206° Hauptmenge; bes. zw. 199—202°;
4. 206—220° ca. $^1/_3$ der Hauptmenge; gelb.

Hier wurde das Vakuum angeschlossen:

5. 210—232° bei 22 mm Druck, ein gelbes dickflüssiges Öl (wie Honig).

Das Öl der Vakuumfraktion zeigt den angenehmen, fichtenharzartigen Geruch, aber keinerlei Neigung zur Krystallisation. Die übrigen Fraktionen haben einen etwas schärferen, minder angenehmen Geruch.

Die Tatsache, daß fast die ganze Fraktion 3 zwischen 199° und 202° überging, ließ die Erwartung zu, durch abermalige Fraktionierung dieser Portion ein reines Produkt zu erhalten. Diese Operation wurde am folgenden Tage vorgenommen und ergab 3 Teilfraktionen, die aber nicht als Fortschritt in der Reinigung bezeichnet werden konnten; Fraktion 3 (Kp. = 196—206°) zeigte nämlich am folgenden Tage die Teilfraktionen:

1. 200—220° fast farblos, Hauptmenge;
2. 220—245° fast farblos, beinahe ebensoviel;
3. 245—265° schwach gelblich, ca. 1/3 von 1.

Man mußte nach diesem Ergebnisse an eine Veränderung durch die Destillation infolge Oxydation, Polymerisation oder dergleichen denken.

Trotz dieses Resultates versuchte ich durch Fraktionieren eine Trennung zur Not durchzuführen, mußte mich aber schließlich mit folgenden Fraktionen begnügen:

1. 85—205° farblos; 2,4 g
2. 205—215° farblos; 4,6 g
3. 215—225° schwach gelblich; 3,3 g
4. 225—250° gelblich; 3,1 g

Das Thermometer stieg von 205—250° ganz langsam, ohne einen deutlichen Sprung zu zeigen. Es folgte die Vakuumfraktion:

5. 210—230° bei 23 mm Druck. Dickes gelbes Öl; 5,4 g.

Diese 5 Fraktionen wurden nun — mit Ausnahme der 1., des Vorlaufs — ganz gleichartig weiterverarbeitet: Nach der Verseifung mit überschüssigem alkoholischem Kali, Vertreiben des Alkohols im Kohlensäurestrom und Extraktion des unverseiften Esters mit Äther wurde das Kalisalz mit Kadmiumsulfat gereinigt und das Filtrat erst ausgeäthert und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Es entsteht eine weiße, milchige Trübung, die sich bei 5 schon nach 15 Sekunden bei 2 und 3 nach etwa 1 Stunde, bei 4 über Nacht zu einem flockigen Niederschlag von weißlich-gelber Färbung zusammenballt.

Die 4 Ätherportionen wurden in Krystallisierschalen sich selbst überlassen, die 4 Niederschläge auf Filtern gesammelt und auf Ton getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers war in allen 4 Schalen ein gelblicher, halbfester Rückstand, der den schon erwähnten eigentümlichen Geruch zeigte und unter dem Mikroskope krystallinische Struktur nicht mit Sicherheit erkennen ließ. Die Schmelzpunkte der Niederschläge waren folgende:

$Sp_2 = 79^0$ $Sp._3 = 77^0$
$Sp._4 = 105^0$ $Sp._5 = 210—260^0$ (Sinterung).

Die Säuren aus Fraktion 2 und 3 wurden vereinigt und aus Petroläther umkrystallisiert. Ich erhielt so einen in heißem Petroläther löslichen, rein weißen, kristallisierten Körper und einen bräunlichen Rückstand. Dieser verflüchtigte sich auf dem Platinblech, scheinbar ohne zu schmelzen. Er ist brennbar.

Der gereinigte Körper zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt Sp. $= 114^0$. Er sublimiert leicht in langen, farblosen, schön schillernden Nädelchen. Diese haben einen Schmelzpunkt Sp. $= 113{,}8—114^0$.

Körper 4 gab beim Umkristallisieren mit Petroläther einen weißen Rückstand, der sich sonst aber wie jener von 2 und 3 verhielt. Das umkristallisierte Produkt ist wieder rein weiß und zeigt zuletzt einen konstanten Schmelzpunkt Sp. $= 132{,}5^0$.

Diese Körper sowohl wie die in Petroläther unlöslichen Rückstände entfärben Permanganat fast augenblicklich.

Substanz 5 ist in Petroläther fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Alkohol ist als Lösungsmittel aber unzweckmässig, da er die Säure anscheinend zum Teil verestert.

Aus diesen Voruntersuchungen, die wegen Aufarbeitung des bisherigen Materials hier unterbrochen wurden, konnte also geschlossen werden, daß in der Hauptsache sich 2 Ester gebildet hatten. Ueber das hochsiedende Öl der Vakuumdestillation war vorläufig nur zu sagen, daß es den Ester einer oder mehrerer hydrierter Säuren darstellte. Die übrigen Substanzen schienen sich von einer hydrierten Säure abzuleiten, welche sich aber beim Stehen langsam verändert. Da die Schmelzpunkte sich immer mehr dem Schmelzpunkt der Benzoesäuere näherten, auch das Aussehen der bei der Sublimation erhaltenen Kristalle an jene Säure erinnerte, war die Annahme berechtigt, daß hier Derivate einer hydrierten Benzoesäure vorlagen.

Gestützt wurde dieser Schluß durch die im gleichen Sinne mit den Estersalzen der Tetrahydrophtalsäure von Herrn S t u m p f durchgeführte Arbeit, die auch Hydrobenzoe-

säure und Benzoesäure lieferte. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Annahme, bildete der Umstand, daß die nicht umkristallisierten, halbfesten Säuren der Fraktionen 2, 3 und 4 nach 2 monatigem Stehen an der Luft sich mit einer Schicht feiner, farbloser Nadeln und Blättchen bedeckten. Diese Kristalle konnten nach dem Auslesen mittels Pinzette als Benzoesäure durch Schmelzbestimmung (Sp. = 121° indentifiziert werden. Ihre Lösung in Soda entfärbt alkalisches Permanganat nicht mehr. Diese Benzoesäure kann nur durch Oxydation einer der an der Luft unbeständigen Dihydrobenzoesäuren entstanden sein. Schon der nächste elektrolytische Versuch (II.) zeigte, daß sich tatsächlich Dihydrobenzoesäureester bildeten.

II. Tetrahydroterephtaläthylestersaures Kali mit Kaliumazetat (1 Mol : 3 Mole).

Zu diesem Versuche standen mir 141 g Äthylesterkaliumsalz zur Verfügung, die mit Kaliumazetat im Verhältnis von 1 Mol zu 3 Mol gemischt und von denen 3 Teile in 2 Teilen Wasser gelöst wurden. Die so erhaltene, klare Lösung bildete die Anodenflüssigkeit der verschiedenen Elektrolysen dieses Versuches.

Die Abscheidung des öligen Esters, sein Geruch und sonstiges Verhalten zeigten sich ganz analog wie bei dem vorigen Versuche mit Methylestersalz, was wohl auch zu erwarten war. Ich arbeitete diesmal mit einem grösseren Hofer'schen Apparate von 100 ccm anodischer Füllung und erhöhte, nachdem sich üble Folgen dadurch nicht ergaben, die Stromstärke bis zu 2,2 A. — entsprechend der größeren Anodenoberfläche. Zwecks inniger Mischung der Anodenflüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit — bei allen Versuchen — ein Luftstrom durch dieselbe geblasen.

Ich führe nun die Daten der einzelnen Elektrolysen an:

1. Elektrolyse. i = 1,5 A.; nach 1 Stunde:
i = 2,0 A. Dauer = 6 St.

Anodenfüllung: 33 g Estersalz
43 g Kaliumazetat } = 100 ccm
50 g Wasser

Ausbeute: 14,0 g Ester I
72,0 g Restflüssigkeit I

2. Elektrolyse. i = 2,2 A. Dauer 6 St.
Anodenfüllung: 33 g Estersalz
43 g Kaliumacetat } = in 100 ccm
50 g Wasser
Ausbeute: 17,0 g Ester I
77,0 g Restflüssigkeit I

3. Elektrolyse. i = 2,2 A. Dauer = 6 St.
Anodenfüllung: 26 g Estersalz
34 g Kaliumacetat } = 80 ccm
40 g Wasser
Ausbeute: 14,0 g Ester I
50,0 g Restflüssigkeit I

4. Elektrolyse. i = 2,2 A. Dauer = 6 St.
Anodenfüllung: 33 g Estersalz
43 g Kaliumacetat } = 100 ccm
50 g Wasser
Ausbeute: 16,5 g Ester I
71,0 g Restflüssigkeit I

5. Elektrolyse. i = 2,2 A. Dauer = 6 St.
Anodenfüllung: 8 g Estersalz
10 g Kaliumazetat
13 g Wasser } = 100 ccm
76 ccm Restflüss. I
Ausbeute: 10,5 g Ester I
69,0 g Restflüssigkeit I

Als Produkte dieser Elektrolysen lagen also vor:
72,0 g Rohester und
200 ccm (= 235 g) Restflüssigkeit, welche nun ein zweites Mal elektrolysiert wurde:

Die Produkte: Ester II und Restflüssigkeit II sammelte ich aber getrennt von den bisherigen Produkten I. Dabei zeigte sich, daß der nun gebildete Ester nach ca. $4^1/_2$stündiger weiterer Elektrolyse im elektrolytischen Apparate zu Boden sank, während er bis dahin als Ölschicht auf der Anodenflüssigkeit schwamm. Als der Ester sich abgesetzt hatte

unterbrach ich (nach $4^1/_2$ Stunden = $10^1/_2$ Stunden im ganzen) die Elektrolyse, doch reagierte die Restflüssigkeit immer noch schwach alkalisch. Die Daten der beiden Elektrolysen von Restflüssigkeit I seien im folgenden angegeben:

6. Elektrolyse. i = 2,2 A. Dauer = $4^1/_2$ St. ($10^1/_2$ St. i. g.)
Anodenfüllung: 100 ccm (= 116 g) Restflüssigkeit I
Ausbeute: 5,5 g Ester II
76,5 g Restflüssigkeit II.

7. Elektrolyse. i = 2,2 A. Dauer = $4^1/_2$ St. ($10^1/_2$ St. i. g.)
Anodenfüllung: 100 ccm Restflüssigkeit I
Ausbeute: 7,5 g Ester II
74,0 g Restflüssigkeit II

Um einen Einblick zu erhalten, wie lange Esterbildung überhaupt zu beobachten wäre, unterwarf ich die aus den Elektrolysen 6 und 7 erhaltenen 150,5 g (= 155 ccm) Restflüssigkeit II abermals der Elektrolyse:

8. Elektrolyse. i = 2,2 A. bis 0,5 A.
Dauer = $3^1/_2$ St. (= 14 St. im Ganzen)
Anodenfüllung: 100 ccm Restflüssigkeit II
Ausbeute; 2,5 g Ester III
85,0 g Restflüssigkeit III (sauer).

9. Elektrolyse. i = 2,0 A. bis 0,5 A.
Dauer = $1^3/_4$ St. (= $12^1/_4$ St. im Ganzen)
Anodenfüllung: 55 ccm Restflüssigkeit II
Ausbeute: 1,5 g Ester III
44,0 g Restflüssigkeit III (sauer).

Nach ca. 1 Stunde (also nach 12 Stunden im Ganzen) nimmt die Stromstärke dauernd ab; ich mußte statt wie bisher 20 Volt nunmehr 30 Volt anlegen, um sie auf 2 A. halten zu können. Nach $3^1/_2$ Stunden (14 Stunden im Ganzen) sank auch bei dieser Spannung die Stromstärke auf 0,5 A. Die Gasentwicklung war nur noch sehr gering, der Sauerstoffgehalt des Gases nahm zu, weswegen ich hier die Elektrolyse unterbrach. Es zeigte sich, daß die Anodenflüssigkeit sauer reagierte, ebenso zeigte der Ester saure Reaktion. Die eben angeführten neun Elektrolysen lieferten so:

72,0 g Ester I
13,0 g Ester II
4,0 g Ester III, zusammen also 89,0 g Rohester, der durch einfaches Trennen im Scheidetrichter erhalten worden war. Die Ergebnisse der Gasanalysen während der 9 Elektrolysen seien in der folgenden Tabelle niedergelegt:

Zeitpunkt der Gasentnahme nach Beginn d. Elektrolyse	Elektrol. No.	gefunden %				Bemerkungen
		CO_2	O_2	CO	Gas-rest	
45′	2	75,0	0,2	0,4	24,4	
1h	3	78,9	0,2	0,3	20,6	80 ccm Füllung
1½h	4	80,2	0,2	0,4	19,2	
2h	1	77,8	0,4	0,2	21,6	
2½h	4	80,8	0,0	0,4	18,8	
3h	3	74,6	0,2	0,4	24,8	80 ccm Füllung
3h	5	76,4	0,2	0,3	23,1	m. 76 ccm Restflssgk. I
3½h	4	79,0	0,2	0,3	20,5	
4h	1	79,9	0,3	0,4	19,4	
4½h	2	76,4	0,2	0,2	23,2	
5h	4	76,4	0,2	0,3	23,1	
5½h	5	82,5	0,1	0,2	17,2	m. 76 ccm Restflssgk. I
9h 10′	6	80,0	0,2	0,2	19,6	Restflüssigkeit I
10h	7	81,4	0,3	0,3	18,0	Restflüssigkeit I
11½h	9	78,8	0,6	1,0	19,6	m. 55 ccm Restfl. II

Die Verbrennung des Gasrestes zeigte, daß er aus fast reinem Aethan bestand.

Beachtenswert ist, daß bei diesen Versuchen immer ein bedeutender Ueberschuß an Kohlensäure gegenüber der dem Aethan entsprechenden Menge auftrat. Die Sauerstoffentwicklung war minimal und nahm erst gegen Ende merklich zu. Hand in Hand damit ging das Sauerwerden des Elektrolyten.

Untersuchung der durch die Elektrolyse entstandenen Ester.

Zu dieser Untersuchung standen 72,0 g Ester I und 17,0 g Ester II und III (vereinigt) zur Verfügung.

Zuerst wurde die kleinere Menge versuchsweise verarbeitet. Infolge der gegen Ende der Elektrolyse eingetretenen Säureregeneration reagierte der Ester sauer; daher entfernte ich die vorhandene Säure durch Ausschütteln mit Kaliumbikarbonatlösung; es verblieben auf diese Weise noch 13,5 g säurefreien Esters. Ebenso wurde die Restflüssigkeit mit Bikarbonat neutralisiert und dann ausgeäthert, wodurch ich noch etwa 2 g Ester erhielt, die mit dem übrigen vereinigt wurden. Der neutrale Ester war trüb-braun, schwerer als Wasser und enthielt natürlich noch etwas H_2O.

Da die bisherigen Versuche noch keine vollkommen geeignete Verarbeitungsmethode ergeben hatten, versuchte ich diesmal durch Wasserdampfdestillation eine Trennung herbeizuführen. Dabei ging ein schwach gelbliches, klares, charakteristisch riechendes Öl über, das sich unter dem Wasser in großen Kugeln ansammelte. Nachdem etwa ein halb Liter Destillat übergegangen war, schien nichts Flüchtiges mehr vorhanden zu sein. Im Destillierkolben blieb eine dicke, braune, harzige Masse und eine gelblich-braun gefärbte, trübe, wässerige Flüssigkeit zurück. Durch Ausäthern erhielt ich aus dem Wasserdampfdestillat 4,5 g helles Öl I und aus dem Rückstande 6,5 g dickflüssiges, braunes Öl II von schwächerem Geruche.

Nachdem dieser Vorversuch eine so schöne Trennungsmöglichkeit gezeigt hatte, unterwarf ich auch die Hauptmenge des Esters I derselben Behandlung. Sie wurde mit Bikarbonat ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und — nach Hinzufügung von Öl I — mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein fast farbloses Öl über, das sich in Form einer großen, im Wasser nahe dem Boden des Gefäßes schwimmenden Kugel sammelte. Das spezifische Gewicht des Esters ist also nur wenig größer als 1,0. Nach dem Ausäthern erhielt ich nunmehr:

31,0 g flüchtigen, schwach gelblichen **Ester A.**
33,5 g nicht flüchtigen, braunen, dickflüssigen **Ester B.**

Auch die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene, ausgeätherte, trübbraune Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen 4 g einer hygroskopischen, dunkelbraunen Schmiere, aus der aber kein reineres Produkt isoliert werden konnte.

Sowohl Ester A als Ester B reduzieren nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge eine alkalische Permanganatlösung sofort. Ester A zunächst bis zum grünen Manganat und erst allmählich weiter bis zum braunen Oxydhydrat.

Nachdem Ester A über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet worden war, wurde er mit absolutem Aether extrahiert und dann fraktioniert; ich erhielt zuletzt:

1. Vorlauf — 210°; (haupts. 80°—120° Wasser):	2,0 g
2. Hauptmenge 210°—220°; fast farblos:	23,0 g
3. Rückstand; rotgelbes, dickliches Öl:	1,5 g
	26,5 g

Die Verbrennung des Öls der Fraktion 2) lieferte folgende Resultate:

Substanz (g)	gefunden		entsprechend	
	CO_2 (g)	H_2O (g)	C %	H %
0,4678	1,2131	0,3612	70,72	8,58
0,3639	0,9403	0,2826	70,49	8,63

Die Berechnung der empirischen Formel für diese prozentuale Zusammensetzung gibt: $C_{9,1}\,H_{13,3}\,O_{2,0}$ und $C_{9,0}\,H_{13,2}\,O_{2,0}$, was auf ein Gemisch der beiden Körper: $C_9\,H_{14}\,O_2$ und $C_9\,H_{12}\,O_2$ zu ziemlich gleichen Teilen hinweist. Als solche kommen hier nur die Aethylester der Tetrahydro- resp. Dihydrobenzoesäure in Betracht:

$$C_6H_9 \cdot COOC_2H_5 = C_9H_{14}O_2 \text{ und}$$
$$C_6H_7 \cdot COOC_2H_5 = C_9H_{12}O_2$$

Das Ergebnis stimmt ganz mit den Stumpf'schen Beobachtungen überein; die theoretische Erklärung für die Bildung dieser Körper ist in der Einleitung (S. 5—8) angeführt.

Es war nun von größtem Interesse, zu erfahren, ob sich die vorhandenen Tetra- resp. Dihydrobenzoesäuren auch bezüglich ihrer Konstitution identifizieren ließen. Ich mußte also trachten, die Säuren zu trennen und in eine kristallisierbare Form überzuführen. Es wurde daher Fraktion 2 des Ester A mit methylalkoholischem Aetzkali [1]) verseift, indem der Ester 4 Stunden lang mit überschüssigem Kali am Rückflußkühler gekocht wurde. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Kohlensäurestrom und zweimaligem Ausäthern des im Wasser gelösten Rückstandes erhielt ich noch 2,5 g unverseiften Ester zurück. Im wässrig-alkalischen Teile wurde dann Salzsäure bis zur Reaktion auf Kongopapier zugefügt. Hierbei fällt ein bräunliches Öl von unangenehmem, stiefelwichsartigem Geruch aus, das beim Stehen allmählich erstarrt. Dieses Öl wurde mit Wasserdampf behandelt: Es geht ein weißer, flockig ausfallender Körper über, der — im heißen Teile des Kühlers gelöst — sich am Ende des Kühlerrohres schon ausscheidet. Nachdem etwa 1 Liter des Destillats aufgefangen war, wurde alkalische Permanganatlösung nur noch äußerst langsam vom übergehenden Destillate reduziert und daher die Operation unterbrochen. Das Destillat wurde ausgeäthert, wobei der feste Körper und übergegangene ölige Anteile in den Aether gingen. Die immer noch schwach sauer reagierende, wässerige Lösung konnte mit 3—4 Tropfen Kalilauge 1 : 10 neutralisiert werden und enthielt also keine nennenswerten Mengen einer etwa leicht wasserlöslichen Säure.

Nach dem Vertreiben des Aethers erhielt ich ein Gemenge eines schwach gelblichen Öles und eines schön kristallisierenden Körpers. Nachdem das Öl durch Abpressen auf Ton von den Kristallen getrennt worden war, zeigten diese einen Schmelzpunkt von Sp. = 56°—58°. Das Öl wurde mit Aether aus den Tonstücken extrahiert und blieb dann nach dem Vertreiben des Aethers auch bei längerem Stehen, selbst beim

[1]) Es wurde Methylalkohol statt des gewöhnlichen Aethylalkohols zur Herstellung der Lauge verwendet, weil sich der mir zur Verfügung stehende Aethylalkohol trotz wiederholter Destillation beim Lösen des Kaliumhydroxyds (reinstes, alkoholisch gereinigtes von Merck) stets gelb bis braun färbte. Methylalkohol blieb farblos.

Abkühlen auf 0° flüssig. In eine Eis-Kochsalzmischung eingebracht, erstarrte es, schmolz aber schon bei Handwärme wieder. Dagegen wurde es nunmehr bei gewöhnlicher Zimmertemperatur auch nach dem Schmelzen zum Teile fest.

Ich strich die halbfeste Masse wieder auf Ton und erhielt nun eine rein weiße Säure, die zwischen 68° und 72° schmolz. Der Ton wurde abermals mit Aether extrahiert und so wieder ein gelbliches Öl erhalten, das nun in der Kältemischung flüssig blieb und nur einzelne kleine Kriställchen ausschied. Ossian Aschan beobachtete (A. 271, 269/270) bei der Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure auch die Erscheinung des teilweisen Flüssigbleibens. Daß ich einen höheren Schmelzpunkt als den dort angegebenen von Sp. = 29° fand, kann darin seinen Grund haben, daß in meinem Falle neben Δ^1-Säure noch eine oder auch mehrere andere Tetrahydro- oder Dihydrobenzoesäuren mit bedeutend höherem Schmelzpunkte vorlagen. Ein Versuch, die kristallisierte Säure zu verbrennen, führte zu keinem übereinstimmenden Resultat. Der Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 63,12 und 64,90 %, der Gehalt an Wasserstoff zwischen 8,13 und 8,87 %; die Substanz war anscheinend nicht homogen.

Nun versuchte ich über das Amid zu einem reinen Produkt zu gelangen. Ich verfuhr bei der Darstellung nach den Angaben Ossian Aschans (A. 271, 234 ff.)

1 g Säure wurde unter Abkühlung im Kältegemisch mit so viel Phosphorpentachlorid zusammengebracht, bis sich eine klare Lösung bildete und keine Salzsäure mehr entwich. Diese Flüssigkeit wird tropfenweise und unter Schütteln in gekühltes, konzentriertes Ammoniak eingetragen. Die Reaktion ist lebhaft und es scheidet sich dabei ein weißer, kristallisierter Körper ab, während sich die Flüssigkeit bräunlich-rot färbt. Ich filtrierte, wusch mit Wasser von 0° und löste dann in siedendem Wasser. Beim Abkühlen schieden sich lange, farblose, sehr feine Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt Sp. = 128° aufwiesen. Dies ist der Schmelzpunkt des Amids der Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure, aber auch der des Benzamids. Daß aber tatsächlich der Hydrokörper vorlag, zeigte sich, als ich eine

kleine Probe des Amids mit Natronlauge und Natriumkarbonat verseifte. Zunächst machte sich der Ammoniakgeruch bemerkbar und dann entfärbte die entstandene Salzlösung alkalisches Permanganat bis zur Braunfärbung.

Es ist somit das Vorhandensein von Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure bewiesen.

Zu weiteren Untersuchungen mußte erst neues Material in genügender Quantität hergestellt werden.

Ester B (S. 45), der bisher in aetherischer Lösung über geschmolzenem Natriumsulfat stehen gelassen worden war, wurde nach dem Vertreiben des Aethers im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 23,5 mm zwischen 160° und 220° erhielt ich im ganzen 11,5 g eines gelben, dickflüssigen Öls, das mit Erhöhung der Temperatur immer gelber und zähflüssiger wurde, sonst aber völlig klar blieb. Das Thermometer stieg bei der Destillation langsam aber konstant. Vorlauf war sehr wenig; den Rückstand bildete eine beinahe feste, braune, an den Rändern noch durchsichtige — also klare — sonst pechartige Masse. Das Öl wurde vorläufig in einem Rohre eingeschmolzen, die Untersuchung des Esters einstweilen aufgeschoben. Es zeigte sich später, daß er im wesentlichen mit dem bei Versuch IV erhaltenen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen »Ester III« (Seite 56) identisch war. Über seine Untersuchung wird daher im Anschluß an jene des »Ester III« berichtet werden.

Der vorhin erwähnte, pechartige Rückstand wurde mit Natronlauge durch $6^1/_2$ Monate stehen gelassen. Es hatte sich nach dieser Zeit eine Lösung gebildet, die sich auf Wasserzusatz nicht trübte: Die Substanz war vollständig verseift. Aus der tiefbraunen, wässerigen Lösung fällte Salzsäure 5,8 g einer festen, braunen Säure. Eine weitere Menge dieser Säure konnte noch durch Extraktion des Filtrats mit Aether gewonnen werden. Beide Portionen wurden vereinigt und mit Eisessig behandelt. Hierbei geht der größte Teil in Lösung; von einem weißlichen Rückstande wurde abfiltriert. Dieser konnte über den Dimethylester als $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtal-

säure identifiziert werden. Näheres über die Methode ist auf Seite 83/84 angegeben.

Aus der Lösung der braunen Säure in Eisessig erhielt ich nach dem Vertreiben der Essigsäure eine dicke, braune Schmiere, die in Natron gelöst und mit Tierkohle wiederholt gekocht wurde. Die Lösung wird dabei etwas heller, bleibt aber immer noch braun. Salzsäure fällte nun eine feste, braune Säure, die abgenutscht wurde. Beim Versuche, sie am Wasserbade zu trocknen, ballte sie sich zu einem zähen, pechigen, schwarzbraunen Klumpen zusammen, der beim Erkalten völlig hart und spröde wurde. Aus dieser Masse konnte ich kein reineres Produkt isolieren — es haben wohl bei der Vakuumfraktionierung weitgehende Zersetzungen stattgefunden, die das Auftreten so vieler Harzmassen veranlaßten.

III. Tetrahydroterephtaläthylestersaures Kalium ohne Zusatz von Kaliumazetat.

In den bisher untersuchten Produkten hatte sich der zu erwartende, synthetische Tetrahydrotoluylsäureäthylester nicht nachweisen lassen. Die Bildung des identifizierten Tetrahydrobenzoësäureesters wäre aber auch ohne Azetat, einfach aus 2 Mol Tetrahydroterephtaläthylestersaurem Kalium — unter gleichzeitiger Bildung von Dihydrobenzoësäureester —, denkbar. Es war also von größtem Interesse, das reine Esterkalisalz ohne Zusatz von Kaliazetat der Elektrolyse zu unterwerfen.

Dieser Versuch wurde — um Material zu sparen — in einem Zersetzungsapparate von nur 30 ccm anodischem Fassungsraum vorgenommen, der aber sonst völlig dem bisher verwendeten glich.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus einer wässerigen, klaren Lösung des Estersalzes (1,5 : 1 aq.):

21,0 g Estersalz in 14 ccm Wasser (= 30 ccm Lösung).

Die Kathode befand sich in 30 ccm einer 40%igen Kaliumkarbonatlösung. Ich elektrolysierte mit einer Stromstärke von 1,6 Amp., zu deren Erzielung zunächst 20 Volt

Spannung genügten. Es zeigte sich lebhafte Gasentwicklung und der Elektrolyt färbte sich immer dunkler; dagegen konnte die Bildung von Öltropfen — also Esterbildung — nicht beobachtet werden.

Schon nach 25 Minuten reichten 20 Volt nicht mehr aus, um einen Strom von 1,6 Amp. durch den Zersetzungsapparat zu schicken und es mußten 30 Volt angelegt werden; der innere Widerstand stieg langsam aber stetig. Nach einer Stunde war die Anodenflüssigkeit ganz dunkel, Öltropfen immer noch nicht zu bemerken. Ich unterbrach jetzt und untersuchte die Anodenflüssigkeit. Sie war zwar tiefdunkelrotbraun gefärbt aber völlig klar. Der Geruch erinnerte an Alkohol und etwas Aldehyd. Die vorher alkalisch reagierende Flüssigkeit zeigte jetzt stark saure Reaktion. Oelabscheidung war absolut nicht zu beobachten.

Ich neutralisierte nun mit festem Kaliumkarbonat und fügte noch einen kleinen Überschuß des Karbonats bis zur schwach alkalischen Reaktion zu. Dann elektrolysierte ich abermals 1 Stunde. Nach Ablauf der 60 Minuten war die Anodenflüssigkeit wieder stark sauer und zeigte alle anderen Erscheinungen wie nach der ersten Stunde der Elektrolyse.

Als ich sie mit Äther extrahierte, erhielt ich nach seiner Verjagung ein bräunliches Öl, das nach einiger Zeit fest wurde und in dem ich durch Umkristallisieren aus Petroläther und Bestimmung des Schmelzpunktes (Sp. = 81,5 °) die freie Estersäure identifizieren konnte.

Der Verlauf dieses Versuches zeigte also, daß die Esterbildung ohne die Anwesenheit des fettsauren Salzes nicht stattfindet, obwohl dieses selbst sich an der Reaktion synthetisch augenscheinlich nicht beteiligt. Es wird bei dieser Versuchsanordnung nur freie Estersäure gebildet, die im weiteren Verlaufe teilweise durch die anodische Oxydation verbrannt wird; daher auch die Braunfärbung.

Der Zusatz von fettsaurem Salz scheint also, auch wenn sich das Salz nicht direkt synthetisch an der Reaktion beteiligt, doch wenigstens die Elektrolysenprodukte vor weiterer Zersetzung zu schützen, indem die entstehenden Kohlenwasser-

stoffe die Einwirkung von Wasser an der Elektrode durch förmliche Zwischenlagerung unmöglich machen. Das Ergebnis dieses Versuches deckt sich ganz mit dem Stumpf'schen Beobachtungen.

IV. Tetrahydroterephtaläthylestersaures Kali mit Kaliumazetat (1 Mol : 10 Mole).

Bisher war der zu erwartende Tetrahydrotoluylsäureester nicht nachzuweisen. Möglicherweise hatte er sich bisher nicht gebildet, weil die Konzentration der $CH_3 \cdot COO^-$ Jonen eine zu geringe war, als daß die nach Abspaltung der Kohlensäure freiwerdende Methylgruppe dem leicht beweglichen Wasserstoff zuvorkommen und die am Estersalzkation frei werdende Bindung besetzen hätte können. Der nun folgende Versuch, bei dem eine Lösung von 10 Mol Azetat auf nur 1 Mol Estersalz verwendet wurde, sollte in dieser Richtung Aufklärung bringen. Zeigte der Versuch, daß trotz dieses Verhältnisses wieder dieselben Produkte erhalten wurden wie bei Versuch II, so war auf diesem Wege die Einführung der Methylgruppe kaum zu erzwingen, andererseits aber wieder Material zur genaueren Untersuchung der bisherigen Produkte vorhanden.

Da bei dem anzuwendenden, molekularen Verhältnisse 1 : 10 des Estersalzes zum Azetat die Menge des Estersalzes unter Beibehaltung des bisher benützten Apparates zu klein gewesen und dementsprechend nur je wenige Gramme Ester bei den einzelnen Elektrolysen zu erwarten gewesen wären, wurden die Versuche diesmal im größten, vorhandenen Zersetzungsapparate von 100—115 ccm anodischem Fassungsraum ausgeführt.

Die Anodenflüssigkeit war bei den Elektrolysen 1 bis 3 eine wässerige, klare Lösung von:

15 g Estersalz in 10 ccm Wasser und
62,5 g Kaliumazetat in 41 ccm Wasser.

Doch trat bei dieser Konzentration im Verlaufe der Elektrolysen meist Salzausscheidung ein, die durch Zufügen von

etwas Wasser wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Um dieses Nachfüllen zu vermeiden, wurde bei den übrigen Elektrolysen (4, 5, 7—13) zur obigen Lösung gleich noch 10 ccm Wasser gefügt, worauf sich während der ganzen Elektrolyse kein festes Salz mehr ausschied. Bei allen Versuchen arbeitete ich mit einer Stromstärke von 2,2 Amp.

Der Verlauf der Elektrolysen sei durch die folgenden Daten geschildert:

Elektrolyse No.:	Dauer:	Ausbeute an Rohester:
1	$4^1/_2$ St.	. . . 7,5 g
2	6 »	. . . 8,5 »
3	6 »	. . . 8,5 »
4	$4^1/_2$ »	. . . 6,0 »
5	6 »	. . . 9,0 »
6	$(6^1/_2)$ »	. . . 1,5 »
7	6 »	. . . 9,0 »
8	6 »	. . . 8,5 »
9	6 »	. . . 9,0 »
10	6 »	. . . 8,5 »
11	6 »	. . . 9,5 »
12	6 »	. . . 9,0 »
13	$2^2/_3$ »	. . . 5,0 »

Hiezu ist zu bemerken: Als »normal« sind die Versuche 2, 3, 5 und 7—12 zu bezeichnen. Bei 1 und 13 kam die Elektrolyse dadurch zu einem vorzeitigen Ende, daß infolge Durchlöcherung des Pergamentdiaphragmas eine Mischung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit eintrat. Der bis dahin gebildete Ester konnte aber durch Ausziehen mit Äther gewonnen werden. Beide Versuche zeigen übrigens, daß die Esterbildung besonders zu Anfang der Elektrolyse stattfindet. Daß die Reaktion nach 6 Stunden so gut wie beendet ist, ergab endlich Versuch 6, welcher mit der vom gebildeten Ester getrennten, anodischen Restflüssigkeit der Elek-

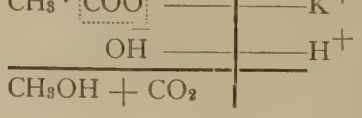
trolyse 5 (71 ccm) und 39 ccm Restflüssigkeit der Versuche 2 und 3 als Anodenfüllung vorgenommen wurde. Die Ausbeute an Ester nach $6^1/_2$ stündigem Stromdurchgang (also $12^1/_2$ Stunden überhaupt) betrug nur noch 1,5 g sodaß eine noch länger als 6 Stunden fortgesetzte Elektrolyse der Restflüssigkeiten nicht praktisch erschien.

Bei Versuch 4 war nach 2 stündiger Elektrolyse so reichliche Salzabscheidung zu beobachten, daß ich den Versuch unterbrach und die Anodenflüssigkeit filtrierte. Die Untersuchung des Niederschlags ergab aber, daß er nur aus Estersalz und etwas Azetat bestand, weswegen ich ihn in 10 ccm Wasser löste und mit dem Elektrolyten vereinigte. Die weitere Elektrolyse verlief normal, mußte aber nach $4^1/_2$ Stunden unterbrochen werden, da sonst die Verarbeitung am selben Tage nicht mehr möglich gewesen wäre. Der Verlust von 1,5 g Ester — gegen Versuch 1 — erklärt sich wohl aus den vorgenommenen Operationen.

Die Gasanalysen, die ich bei all diesen Versuchen ausführte, zeigen, daß in der ersten Stunde die Anodenflüssigkeit sehr viel Kohlensäure absorbiert, die CO_2-Entwicklung dann bis zur 6. Stunde ziemlich konstant (ca. 72,5%) bleibt, von da aber bedeutend zunimmt. Die Werte für die Elektrolyse von reinem Kaliumazetat (33,3% Äthan und 66,7% Kohlensäure) stellen sich nicht ein; es wird ein sehr großer Ueberschuß an CO_2 gebildet, der desto größer wird, je länger der Strom einwirkt. Sauerstoff und Kohlenoxyd entstehen nur in geringer Menge. (O_2 = 0,26%; CO = 0,72% als Mittelwerte.) Die genauen Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Zeitpunkt der Gasentnahme nach Beginn d. Elektrolyse	Elektrol. No.	gefunden %				Bemerkungen:
		CO_2	O_2	CO	Gas-rest	
20′	3	56,8	0,5	0,9	41,8	Absorption d. CO_2 durch den Elektrolyten.
25′	2	57,8	0,4	1,6	40,2	
30′	3	68,4	0,2	0,8	30,6	
1h	5	74,0	0,4	0,4	25,2	
1h 20′	2	73,6	0,4	0,8	25,2	
1h 30′	1	73,3	0,6	1,4	24,7	
2h	9	74,4	0,3	0,7	24,6	
2h 20′	2	71,8	0,2	0,6	27,4	
3h	5	72,3	0,1	0,6	27,0	
3h 20′	4	71,6	0,2	0,4	27,6	
4h	1	72,8	0,2	0,5	26,5	
4h 30′	1	72,8	0,2	0,6	26,4	
5h	3	71,8	0,2	0,6	27,4	
5h 30′	2	71,5	0,3	0,5	27,7	
6h	6	72,6	0,2	0,4	26,8	Zunahme d. Kohlensäure-Entwicklung.
7h	6	75,0	0,4	0,8	23,8	
8h	6	77,8	0,2	0,8	21,2	
9h	6	78,6	0,2	0,6	20,6	
10h	6	81,0	0,1	0,7	18,2	
11h	6	85,3	0,1	0,7	13,9	
12h 30′	6	88,4	0,2	1,3	10,1	

Der Gasrest war, wie die Verbrennung in der Winkler'schen Pipette zeigte, immer reines Äthan. Auffallend war das Zurückbleiben der Äthanbildung gegenüber der Entstehung der Kohlensäure; besonders von der 6. Stunde der Elektrolyse an. Es mußte sich da ein Vorgang abspielen, bei dem die Methylgruppen des Azetates nicht paarweise mit einander reagierten. Die Esterbildung war, wie Versuch 6 zeigte, so gut wie beendet — es war also eigentlich nur die Bildung von Methylalkohol nach dem Schema:



zu erwarten. Ich konnte auch tatsächlich Methylalkohol nachweisen, indem ich die anodische Restflüssigkeit von Versuch 6 bis zu langsamem Sieden erwärmte und die übergehenden Anteile auffing. Schon im Kühler zeigten sich die bekannten Alkohol-Schlieren. Als ich das Destillat mit festem Kaliumkarbonat versetzte, erhielt ich 2 Schichten, von denen die obere — schwachgelblich gefärbte — den Alkohol enthalten mußte. Ich trennte im Scheidetrichter und versetzte die gelbliche Flüssigkeit mit Bichromat und konz. Schwefelsäure. Das sich bei gelindem Erwärmen reichlich entwickelnde Gas roch deutlich — stechend — nach Formaldehyd und bildete, durch ammoniakalische Silberlösung geleitet, erst einen dunkelbraunen Niederschlag und dann einen prächtigen Silberspiegel. Damit war die Anwesenheit von Formaldehyd und somit primär von Methylalkohol bewiesen und eine Quelle für den beobachteten Kohlensäureüberschuß festgestellt.

Das Auftreten der großen Menge Kohlensäure ist auch eine Stütze für die Bildung der von mir im Laufe der Untersuchung angenommenen Dihydrooxybenzoësäure. Dieselbe verliefe — analog dem Schema für die Alkoholsynthese —:

$$C_6H_8 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COO^- \end{matrix} = C_6H_8 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + CO_2,$$

$$+ -OH^-$$

wobei dann noch durch anodische Oxydation 2 Wasserstoffe der vorliegenden Tetrahydrosäure wegoxydiert würden:

$$C_6H_8 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + O = C_6H_6 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + H_2O.$$

Eine weitere Kohlensäurequelle ist die Bildung von Di- bezw. Tetrahydroterephtalsäure nach Schema:

$$\begin{matrix} C_6H_8 \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ COO^- \\ \wedge \\ + CH_3 \cdot COO^- \end{matrix} = C_6H_8 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOCH_3 \end{matrix} + CO_2$$

Näheres darüber ist Seite 72 dieser Arbeit angeführt.

Die Ausbeute von durchschnittlich 8,5 bis 9.0 g Ester aus je 15 g Estersalz scheint eine sehr gute zu sein; für die

Bildung von reinem Tetrahydrobenzoësäureäthylester wäre die zu erwartende theoretische Menge 10,0 g, für Tetrahydrotoluylsäureester 10,7 g. Der entstandene Ester enthält geringe Mengen freier Estersäure; nach dem Ausschütteln mit 10%iger Kaliumkarbonatlösung wurden aus 67,5 g Rohester 66,5 g ganz neutral reagierender Ester erhalten.

Untersuchung der durch die Elektrolyse erhaltenen Ester.

Die Gesamtmenge des bei den angeführten 13 Elektrolysen gewonnen Rohesters betrug 98,5 g. Nach dem schon erprobten Verfahren wurde diese Menge der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das übergehende, fast farblose Öl ist zunächst leichter als Wasser und bildet daher auf diesem eine zusammenhängende Schicht. Die später übergehenden Anteile schienen aber schwerer zu werden, weswegen ich die Vorlage wechselte. Tatsächlich setzte sich jetzt der Ester in schwachgelblichen Kugeln unter dem Wasser am Boden des Gefässes ab. Es wurden über 2 Liter Destillat gesammelt, ehe die Flüssigkeit frei von öligen Anteilen überging. Durch Ausäthern wurde der Ester vom Wasser getrennt und ich erhielt so:

I. 46,5 g klaren, leicht gelblichen Ester mit süßlichem Fichtenharzgeruch, leichter als Wasser und

II. 11,5 g etwas gelberen Ester, schwerer als Wasser.

Durch dieselbe Behandlung bekam ich aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstand:

III. 34,0 g klares, bräunlich-rotes, fast geruchloses, dickflüssiges Öl, schwerer als Wasser.

Untersuchung von Ester I und II.

Bromierungsversuch.

Der Hauptaugenmerk bei den Untersuchungen mußte nun darauf gerichtet werden, gut kristallisierende Verbindungen zu erhalten. Als solche kamen erfahrungsgemäß die Bromadditionsprodukte in Betracht. Möglicherweise liessen sich die hydrierten Ester direkt bromieren, worauf die gebromten

Körper sehr wohl auskrystallisieren konnten. Ein in dieser Richtung unternommener Versuch verlief jedoch negativ:

10 Tropfen von Ester I wurden in 2 ccm Chloroform gelöst und hiezu langsam eine Brom-Chloroformlösung zutropfen gelassen. Das Brom wird sehr schnell aufgenommen, wenigstens tritt die Entfärbung anfangs momentan ein. Es wurde bis zur dauernden Rotfärbung Brom zugefügt und dann — unter wiederholtem Zutropfen von Brom-Chloroformlösung — am Wasserbade gelinde erwärmt. Zum Schluß bleibt ein schwach gelbliches, stark — in der Wärme stechend — riechendes Öl, das aber keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Erst unterhalb -10^0 zeigt sich eine leichte Trübung in dem ganz zähflüssig gewordenen Öle. Diese verschwindet aber oberhalb 0^0 wieder vollständig.

Ganz analog verhielten sich 10 Tropfen von Ester II, nur daß das gebildete bromhaltige Öl gelber und dickflüssiger war. Beim Abkühlen auf -17^0 erlangte es fast kautschukartige Konsistenz, zeigte aber nicht die geringste Kristallisation. Der Geruch ist sehr schwach, beim Erwärmen dagegen stechend.

Es mußte also doch zur Verseifung des Esters geschritten und versucht werden, ob durch Bromierung der freien Säuren ein umkristallisierbarer Körper zu erhalten wäre.

Verseifung und Trennungsversuche.

40 g Ester I wurden mit 200 ccm alkoholischem Kali (Gehalt: 86,6 g KOH in 1000 ccm Lösung) versetzt. Die Verseifung geht in der Hauptsache sehr rasch vor sich. Beim Einbringen des Kali färbt sich die Lösung tiefgelb. Etwa 10 Minuten bleibt sie beim Erwärmen am Wasserbade klar, dann bilden sich feine Flocken durch die ganze Flüssigkeit und von diesem Momente an dauert es keine 10 Sekunden bis die ganze Lösung breiartig erstarrt. Ich erhitzte durch 5 Stunden am Rückflußkühler auf ca. 90^0.

Nach dem Erkalten nutschte ich vom Ausgeschiedenen ab und wusch den rein-weißen Niederschlag mit Alkohol. Er ist sehr voluminös; nach dem Lösen in Wasser und Ausfällen mit

Salzsäure erhielt ich 3,7 g rein-weiße Säure, die einen schwachen, an Buttersäure erinnernden Geruch zeigte. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82° (roh).

Im Filtrat vom ausgeschiedenen Kalisalz wurde der Alkohol im Kohlensäurestrom verjagt und der trockene Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Ausziehen mit Äther erhielt ich aus dieser schwach trüben Lösung 1,5 g unverseiften Ester zurück. Durch Salzsäure läßt sich aus der wässerigen Portion eine teils ölige, teils feste Masse ausscheiden. Nach längerem Stehenlassen wurde diese bräunliche Substanz auf einem Filter abgesaugt und dadurch eine Scheidung in ein braunes, nicht erstarrendes Öl (6 g) von intensivem Stiefelwichsgeruch und einen festen Rückstand erzielt. Dieser wurde nun in Alkali gelöst und die Säure nochmals durch Zusatz von HCl in Freiheit gesetzt. Sie fällt nun in gelblich-weissen Flocken aus. Aus dem Filtrat wurden durch Ausäthern noch 7,5 g feste, gelbliche Säure gewonnen, die mit der obigen vereinigt wurde; insgesamt erhielt ich so 20,0 g dieser Säure.

Zur Reinigung der Säure und des Öls wurde die Wasserdampfdestillation angewendet. Das letztere geht mit den Dämpfen leicht über und ich erhielt — aus 6,0 g —: 5,0 g einer leichtbeweglichen, öligen, gelblichen Säure vom gleichen unangenehmen Geruch, die selbst bei 0° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Mit der Zeit färbte sich das ursprünglich hellgelbe Öl etwas dunkler.

Die feste Säure (20 g) schmolz bei der Wasserdampfbehandlung zunächst zu einem bräunlichen Öle, das anfangs flott überging und in der Vorlage fest wurde; später auch schon im Kühler. Der sich im Kühler ansetzende, schneeweiße Körper scheint immer schwerer zu schmelzen: er ist anfangs durch Abstellen des Kühlwassers leicht zum Schmelzen und so aus dem Kühler zu bringen, später aber nicht mehr. Erst nach 7 Stunden ging nichts mehr über. Im Destillationskolben blieben — wie auch bei der Destillation des Öls — nur einige dunkle, harzige Schmieren an den Wänden zurück.

Ich sammelte den ausgeschiedenen, weißen Körper auf

einem Filter und erhielt so nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator cca. 7,5 g Substanz. Aus dem Filtrat konnte ich durch wiederholtes Ausäthern ein gelbliches Öl erhalten, das sich beim Stehen dunkler färbte und nach einigen Stunden zu einer hellbraunen Masse erstarrte. (12,0 g). Die so isolierten Säuren wurden der Bromierung zugeführt. (s. weiter unten »B« u. »C«).

Auch Ester II, der — gemäß seiner Entstehung — von Ester I nicht sehr verschieden sein konnte, wurde der analogen Behandlung unterworfen. Zur Verseifung verwendete ich 10 g dieses Esters und erhitzte diese Menge 6 Stunden mit 60 ccm alkoholischem Kali (Gehalt: 86,6 g KOH in 1000 ccm Lösung). Da bei diesem Versuche nur geringe Salzausscheidung eintrat, unterließ ich die Trennung durch Filtration. Bei der Zersetzung des durch die Verseifung entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure bildete sich ein bräunlich-gelber, flockiger Niederschlag. Durch Ätherextraktion erhielt ich — nach dem Verjagen des Lösungsmittels — die Säure als ein Öl, das aber bald zu einer gelblich-braunen Masse erstarrte. Diese unterwarf ich der Wasserdampfdestillation und gewann so 3,84 g einer erst flüssigen, dann erstarrenden, gelblichen Säure durch Ausäthern aus dem Destillate.

Die genauen Gewichte der sorgfältig getrockneten Säuremengen, welche auf die eben beschriebene Weise erhalten worden waren, sind:

A 3,94 g braunes Öl; aus 5,0 g gelblichem Öl.
B 7,36 g weisse, feste Säure; vom Wasserdampfdestillat.
C 12,17 g bräunliche Masse; aus dem Filtrat der Wasserdampfdestillation.
D 3,84 g gelbliche, feste Säure; aus Ester II.
E 3,70 g weisse, feste Säure; aus dem ausgeschiedenen Kalisalz. (Sp. d. Säure = 82°). (S. 57/58).

Bromierung der Säuren und Identifizierungen.

Da Vorversuche im Kleinen gezeigt hatten, daß die Säuren Brom lebhaft aufnehmen und die gebildeten bromierten Produkte anscheinend gut kristallisieren, wurden die einzelnen Säureportionen mit titrierter Brom-Chloroformlösung bromiert.

Die gewogene Säuremenge wurde zu diesem Zwecke in Chloroform gelöst und auf 0° gekühlt. Hierzu fügte ich einen Überschuß von titrierter Brom-Chloroformlösung, wobei die Anzahl der verbrauchten ccm abgelesen wurden. Das Brom trug ich tropfenweise und unter gutem Schütteln ein. Anfangs ist die Entfärbung momentan, später wird sie langsamer. Die Säuren wurden dem Überschuß an Brom 24—46 Stunden ausgesetzt, indem die Kolben fest verschlossen solange im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden.

Daraufhin wurde das aufgenommene Brom als Differenz aus der überhaupt zugefügten und der zurücktitrierten Brommenge berechnet. Diese Titration führte ich so durch, daß ich in die Brom-Chloroformlösung wässeriges Jodkali einbrachte und durch Schütteln das freie Brom durch Jod substituieren ließ. Dieses wurde mit n/10 Thiosulfat titriert und auf Brom umgerechnet. Die Lösung der gebromten Säuren in Chloroform ist nach der Titration fast farblos.

Bezeichnung:	ursprüngliche Säuremenge (in g):	addiertes Brom (durch Titration bestimmt; in g):	zu erwartende Substanzmenge (in g):	tatsächlich gewonn. Menge an gebromter Säure (in g):	Bemerkungen: (Aussehen nach der Bromierung)
A	3,94	4,73	8,67	6,72	vollständig ölig.
B	7,36	7,71	15,07	12,71	sehr schöne Kristalle in Öl.
C	12,17	10,64	22,81	20,44	teils ölig, teils kristallinisch.
D	3,84	2,84	6,68	6,19	harte Kriställchen in Öl.
E	3,70	4,09	7,79	7,12	fast ganz fest, kristallinisch.

Bei allen Produkten konnte ich durch Behandeln mit Petroläther zunächst eine grobe Trennung in einen festen, schwer löslichen und einen öligen, viel leichter löslichen An-

teil erreichen. Alle Portionen wurden auf ihren Schmelzpunkt geprüft und, soweit dies tunlich erschien, nach dem Ergebnis dieser Prüfung vereinigt. Aus den öligen Anteilen schieden sich bei längerem Stehen mehr oder weniger Kristalle aus, die durch Petroläther abermals zum größten Teile von der öligen Substanz getrennt werden konnten. Diese Operation wurde solange wiederholt, als sich noch eine Kristallausscheidung zeigte.

Die schon in einige Gruppen — nach dem Schmelzpunkten — getrennten Anteile wurden nun weiter fraktioniert kristallisiert. Ein Versuch, als Lösungsmittel eine Mischung von Benzol- und Petroläther zu nehmen — die vorliegenden Körper sind in Benzol viel leichter löslich als in Petroläther — gab zwar schöne Kristalle (Sp. = 203°) beim Verdunsten bezw. Abkühlen, doch hält der Rückstand das Benzol sehr fest. Deswegen wendete ich in der Folge wieder reinen Petroläther an, von dem allerdings ziemliche Mengen zum Lösen gebraucht werden.

Nach öfterem Umkristallisieren und Zusammenfügen der identischen Teile hatte ich das Säuregemisch zunächst in folgende Portionen getrennt:

1. ölige Säure (honigartig) (hpts. aus **A, B,** D)
2. 8,41 g gebromte Säure. Sp. = 144° (aus B, C)
3. 3,32 g » » Sp. = 152,5° (aus C, D, E.)
4. 3,49 g » » Sp. = 202° (aus B, C, **D,** E.)
5. Feste Säure aus E, Sp. = 105°—107°.
6. Feste Rückstände aus allen Umkristallisationen. Sp. = 95°—98°.

Aus ähnlichen Erscheinungen bei der Arbeit Stumpf's war zu vermuten, daß als Hauptbestandteil der Anteile 5 und 6 Benzoësäure in Betracht kommen könnte. Es gelang mir auch, dies tatsächlich nachzuweisen:

Substanz 5 ließ sich bis auf geringe Rückstände auf dem Wasserbade sublimieren. Das Sublimat sind schöne, diamantglänzende Nadeln, die bei 121—121,5° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkalien, ebenso in heißem Wasser. Diese Lösung scheidet beim Erkalten die Substanz wieder als weißen,

kristallinischen Niederschlag aus, der den unveränderten Schmelzpunkt Sp. = 121—121,5° zeigt. Die Lösung in Soda entfärbt Permanganat nicht.

Den viel unreineren Anteil 6 extrahierte ich mit warmem Schwefelkohlenstoff. Aus der Lösung fiel beim Erkalten eine gelatinöse Masse, die nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton aus Wasser umkristallisiert bezw. direkt sublimiert wurde. Beide Versuche lieferten Benzoësäure vom Schmelzpunkt Sp. = 121—121,5°.

Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff zeigte es sich, daß Substanz 1 und 2 sehr leicht löslich, Substanz 3 zum Teil, Substanz 4 dagegen anscheinend unlöslich war. Ich benützte dies, um zunächst 4 sicher von allen Anteilen der Substanzen 1, 2 und 3 zu reinigen. Ich extrahierte wiederholt mit warmem Schwefelkohlenstoff, was die Erhöhung des Schmelzpunktes auf 203° zur Folge hatte. Hier aber blieb er auch bei abermaligem Umkristallisieren aus Benzol konstant. Der Schwefelkohlenstoff, den ich zum Extrahieren benützt hatte, hinterließ nach dem Verdunsten nur sehr wenig bräunliche Substanz vom Schmelzpunkt Sp. = 193°. Daraufhin behandelte ich auch 3 mit Schwefelkohlenstoff; hiebei blieb ein Teil ungelöst. Dieser — mit Benzol extrahiert — gab abermals den Körper Sp. = 203° das Filtrat dagegen lieferte nach dem Verdunsten des CS_2 und wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol einen Körper vom konstanten Schmelzpunkt Sp. = 156,5°.

Körper 2 ist in Benzol zwar ziemlich leicht auch in der Kälte löslich, doch fällt er aus diesem Lösungsmittel in sehr schönen Prismen, die sich zu Büscheln vereinigen, aus. Auf diesem Wege erhielt ich einen konstant bei 148,5° schmelzenden Körper. Jetzt konnte die Elementaranalyse bezw. Brombestimmung Aufschluß über die eigentliche Natur der Substanzen geben. Es mögen die Analysenresultate folgen:

1. Körper Sp. = 148,5°

Subst. (g)	gefunden g: CO_2	H_2O	AgBr	entsprechend %: C	H	Br
0,2492	0,2916	0,0932	—	31,91	4,18	—
0,2111	0,2476	0,0763	—	31,99	4,04	—
0,1774	—	—	0,2219	—	—	53,23
0,1761	—	—	0,2211	—	—	53,43

Die für Dibromtetrahydrotoluylsäure: $C_8H_{12}O_2Br_2$ berechneten Werte: C = 32,00%, H = 4,00%, Br = 53,33% stimmen mit den Mittelwerten der Analysen: C = 31,95%, H = 4,11%, Br = 53,33% tadellos überein.

2. Körper Sp. = 156,5°

Subst. (g)	gefunden g: CO_2	H_2O	AgBr	entsprechend %: C	H	Br
0,1629	0,1150	0,0293	—	19,25	2,00	—
0,2181	0,1517	0,0408	—	18,97	2,08	—
0,2081	—	—	0,3492	—	—	71,45
0,1856	—	—	0,3145	—	—	72,24

Die berechneten Werte für Tetrabromdihydrobenzoësäure $C_7H_8O_2Br_4$ sind:

C = 18,92%, H = 1,80%, Br = 72,07%,

denen ich die Mittelwerte obiger Analysen entgegenstelle:

C = 19,11%, H = 2,04%, Br = 71,85%.

Die Differenzen sind nicht so groß, als daß es ungerechtfertigt erschiene, den Körper als Tetrabromdihydrobenzoësäure anzusprechen.

3. Körper Sp. = 203°.

Subst. (g)	gefunden g: CO_2	H_2O	AgBr	entsprechend %: C	H	Br
0,2316	0,1748	0,0436	—	20,60	2,09	—
0,2228	0,1693	0,0435	—	20,74	2,17	—
0,1494	—	—	0,2433	—	—	69,30
0,1535	—	—	0,2537	—	—	70,33
0,1513	—	—	0,2512	—	—	70,65

Als Mittelwerte aus diesen Bestimmungen ergibt sich:

C = 20,67%, H = 2.13%, Br = 70,09%.

Die für Tetrabromdihydrotoluylsäure: $C_8H_{10}O_2Br_4$ berechneten Werte sind:

C = 20,96%, H = 2,18%, Br = 69,87%.

Auch hier erscheint demnach die Identifizierung des Körpers als Tetrabromdihydrotoluylsäure durch die Analysenresultate gerechtfertigt.

Die Hauptmenge dieses Körpers habe ich, wie ich schon erwähnte, aus Portion D erhalten d. i. aus den Bromprodukten, welche die aus dem verseiften Ester II gefällten Säuren lieferten. Es ist daher wohl der Schluß zulässig, daß von den Äthylestern der eben identifizierten 3 Säuren der Tetrabromdihydrotoluylsäurediäthylester der spezifisch schwerste ($s > 1{,}0$) und mit Wasserdämpfen am wenigsten flüchtige ist.

Die Resultate dieser Analysen zeigten, **daß tatsächlich die Synthese der Tetrahydrotoluylsäure** unter den eingehaltenen Bedingungen **stattgefunden hatte.** Daneben hatte sich noch **Dihydrotoluylsäure** — also **ebenfalls synthetisch** — und nur verhältnismäßig wenig Dihydrobenzoësäure gebildet. Allerdings dürfte auch die identifizierte Benzoësäure (Seite 61/62) auf Oxydation einer primär gebildeten, sehr leicht oxydabeln Dihydrobenzoësäure zurückzuführen sein. Merkwürdigerweise konnte ich Tetrahydrobenzoësäure, die sich ja neben der Dihydrosäure

(gemäß Versuch I und II) gebildet haben mußte, bisher nicht isolieren. Da aber von den Anteilen der Ester I und II noch die honigartig-ölige Säure 1. (S. 61) zu untersuchen war, konnte ich erwarten, in ihr die Tetrahydrobenzoësäure vorzufinden.

Auch verschiedene Angaben Ossian Aschan's über die Eigenschaften der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure und ihres Dibromids in seiner großen Veröffentlichung über die Hydrobenzoësäuren (A. 271,234 ff,) schienen diese Erwartungen zu rechtfertigen.

Nach Aschan wird die Δ^1-Säure vom Luftsauerstoff nicht zersetzt, ist mit Wasserdampf flüchtig und schmilzt schon bei 29°. Dabei beobachtete er, wie ich schon einmal (S. 47) erwähnte, auch die Erscheinung, daß die Säure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieb. (A. 271,269/270).

Über die Darstellung des Dibromids bemerkt Aschan (a. a. O.: S. 277 ff.), daß die Δ^1-Säure in Chloroform-Lösung nur langsam mit zugefügtem Brom reagiert, weshalb er die Bromierung über das Säurechlorid empfiehlt. Der Schmelzpunkt des Dibromids liegt bei 142°. Eine eigentümliche Erscheinung zeigte sich, als Aschan (S. 280 ff.) das Dibromid mit Sodalösung behandelte: Wenn man das Dibromid in verdünnte Sodalösung, die genau $^1/_2$ Mol Soda enthält, einträgt und diese Lösung kocht, scheidet sich eine kleine Menge eines neutralen Öls ab. Der größte Teil geht in eine in Wasser leicht lösliche Säure über, die als Kalziumsalz abgeschieden wird. Die freie Säure ist ölig, kristallisiert nicht oder schwer, ist hygroskopisch und mit Äther nur schwer ausziehbar. Dagegen ist sie direkt aus dem Kalziumsalz durch Azetylieren leicht zu reinigen, da das Azetylderivat sehr gut kristallisiert (Sp. = 72—73°). Aschan bestimmte es als:

$$C_6H_7(O \cdot COCH_3)_2 \cdot COOH + H_2O,$$

also als Azetylderivat einer Dioxytetrahydrobenzoësäure.

Von dem bei der Soda-Behandlung entstehenden, neutralen Öle nimmt Aschan (A. 271,280 und 271,276) an,

daß es einen Kohlenwasserstoff darstellt, doch reichte die von ihm erhaltene Menge zu keiner näheren Untersuchung.

Nach diesen Angaben schien es mir nicht unwahrscheinlich, daß mein Oel ein Gemisch aus Dibromid und nicht bromierter Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure darstellte. Ich wollte daher zunächst durch Kochen mit konz. Alkali entbromen, wobei ich eine Dihydrobenzoësäure erwarten durfte. Eine neuerliche Bromierung mußte dann eine — jedenfalls kristallisierbare — Tetrabromverbindung liefern.

Ein Vorversuch durch halbstündiges Kochen einer kleinen Menge des Öls mit konz. Kalilauge, — wobei eine Salzausscheidung durch Zufügen einiger ccm Wasser wieder zum Verschwinden gebracht wurde — zeigte, daß beim Kochen am Rückflußkühler in diesem eigentümliche Schlieren auftraten — wie bei Gegenwart von Alkohol in einer wässerigen Lösung. Gleichzeitig machte sich ein eigentümlicher, scharfer Geruch bemerkbar. Nach einer halben Stunde ließ ich erkalten, verdünnte und fügte Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier zu. Eine ölig ausfallende Säure wurde mit Äther ausgezogen und erschien nach dem Verdunsten des Äthers als goldgelbes Öl, in dem sich über Nacht Kristalle bildeten. Im neutralisierten, wässerigen Anteile war Brom in ziemlicher Menge nachweisbar.

Nun behandelte ich die Gesamtmenge des Öls 1. analog. Eine Probe der alkalischen Lösung reduzierte Permanganat sofort, ebenso eine Probe des oben erhaltenen, kristallhaltigen, goldgelben — in Soda gelösten — Öls. Ich erhitzte zunächst 30 Minuten am Wasserbade mit absteigendem Kühler, wobei aber nichts überging, darauf weitere 30 Minuten über freier Flamme. Hierbei erhielt ich in der Vorlage eine geringe Menge eines gelblichen, leichtflüssigen Öls von scharfem Geruch, schwerer als Wasser. Geruch und Schlierenbildung waren wie beim Vorversuche. Obwohl ich nur sehr wenig solches Öl erhielt, konnte ich doch einige Versuche mit demselben anstellen. Zunächst wusch ich sorgfältig mit Wasser, indem ich wiederholt dekantierte und mit destilliertem Wasser

nachfüllte. Mit den so gereinigten Öltröpfchen konnte ich folgendes feststellen:

1. das Öl enthält noch Brom. (Qualitativer Nachweis nach Liebig),
2. die Lösung des Öls in Chloroform absorbiert momentan Brom und zwar in ziemlich beträchtlichem Masse.
3. der Siedepunkt liegt bei 153°. (Methode von Siwoloboff).

Sollte also dieses Öl mit dem von Ossian Aschan erhaltenen identisch sein, so wäre es jedenfalls kein gewöhnlicher, sondern ein ungesättigter, gebromter Kohlenwasserstoff.

Zu einer Elementaranalyse reichte die restliche Menge nicht mehr aus.

Die mit Alkali gekochte Lösung des Öls 1. zog ich mit Äther aus, doch zeigte sich nach dem Verdunsten desselben kein wesentlicher Rückstand. Die alkalische Lösung gab dann mit Salzsäure eine braune, ölige Fällung, die über Nacht halbfest wurde.

Ich behandelte nun mit Wasserdampf, wobei eine ölige, intensiv stiefelwichsartig riechende Säure überging, die mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers wird sie zum größten Teile fest. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, eine schwarze, harzige Masse, gibt durch Ätherextraktion nach dem Verjagen des letzteren ein schwarzbraunes, schwach riechendes, zähes Öl. Die Reinigung des in Soda leicht und unter Kohlensäureentwicklung löslichen Öls mit Kadmiumsulfat mißlang; die Flüssigkeit blieb braun. Ich konnte aus diesem Anteil keinen halbwegs reinen, untersuchbaren Körper isolieren.

Die mit Wasserdampf flüchtige Säure zeigt beim Umkristallisieren aus heißem Wasser einen undeutlichen Schmelzpunkt in der Nähe von 100°. Dies, der Geruch und die Stumpf'schen Erfahrungen deuteten auf eine Dihydrobenzoësäure, die ich ja auch nach der Behandlung mit konz. Kali erwartete. Ich wollte nun zum Tetrabromprodukt gelangen und führte daher die Bromierung ganz wie bisher in Chloroformlösung aus.

2,75 g Säure nahmen 3,38 g Brom auf! Für 2,75 g Dihydrosäure müßten aber 7,1 g Brom addiert werden. Allerdings mußte ich annehmen, daß ich es nicht mit reiner Dihydro- sondern auch noch mit ziemlich viel Tetrahydrobenzoësäure (s. oben) zu tun hatte, die eventl. nur unvollständig bromiert worden war. Jedenfalls blieb nach dem Verjagen des Chloroforms ein braunes Öl zurück, das in Aussehen, Geruch, Zähflüssigkeit und Farbe ganz dem Ausgangsprodukte glich. Nach 24stündigem Stehen zeigten sich auch wieder einige Kriställchen, die sich aber nicht weiter vermehrten. Auf diesem Wege konnte ich also anscheinend nicht vorwärts kommen.

Ich versuchte noch nach der Angabe von Einhorn und Willstätter (A. 280,163) über Dehydrogenisation von Tetrahydroterephtalsäure — durch Erhitzen der Säure mit Brom im Rohre auf 200° — die zugrundeliegende aromatische Säure darzustellen. Bei dem diesbezüglichen Versuche explodierte aber leider das Bombenrohr mit 4,5 g Öl, wodurch eine weitere Untersuchung in dieser Richtung vereitelt wurde.

Immerhin konnte ich aus verschiedenen Rückständen noch eine kleine Menge des Öls 1. gewinnen. Die titrierte ich in alkoholischer Lösung mit n/10 KOH und Phenolphtalein als Indikator. Gegen Ende der Titration tritt der eigentümliche Geruch des ungesättigten, gebromten Öls (S. 67) auf:

3,0663 g Öl verbrauchten 0,6872 g Kali.

Dieser Wert ergibt als Molekulargewicht für eine einbasische Säure aus der Proportion:

$$3{,}0663 : 0{,}6872 = X : 56{,}1$$
$$X = 250{,}3.$$

Zieht man davon 2 Br = 160,0 ab, so bleibt 90,3, während Tetrahydrobenzoësäure ein Molekulargewicht = 126 hat. Es würde das Ergebnis der Titration also auch auf die Annahme stimmen, daß das Öl aus einem Gemenge ungebromter Tetrahydrosäure und ihrem Dibromid besteht.

Ein Versuch jedoch, das eventuell vorhandene Dibromid

nach Aschan in das Diazetylderivat der Dioxybenzoësäure überzuführen, mißlang. Allerdings muß es dahingestellt bleiben ob unter den gegebenen Verhältnissen die von Aschan beobachtete Reaktion eintritt.

Ich kochte zu diesem Zwecke das bei der Titration erhaltene Kalisalz mit reinster Tierkohle, wodurch die bräunliche Lösung bedeutend heller wurde, setzte die Säure wieder in Freiheit, extrahierte mit Äther und erhielt nach seiner Verjagung die Säure als gelbes Öl. Ich löste sie in Alkohol, neutralisierte genau mit Soda und dampfte den Alkohol ab. Nach Wasserzusatz wurde nun 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann am Wasserbade eingedampft. Die Flüssigkeit roch wieder stark nach dem gebromten, ungesättigten Öl und reagierte schwach alkalisch.

Auf Zusatz von Chlorkalzium fiel erst etwas Kalziumkarbonat, dann entstand ein schaumiger Niederschlag — wohl das Kalziumsalz des Körpers. Ich dampfte fast zur Trockne ein und filtrierte dann; beim Nachwaschen mit kaltem Wasser ging der schaumige Niederschlag in Lösung, während Aschan das Kalziumsalz der Dioxysäure als in kaltem Wasser fast unlöslich und — einmal abgeschieden — auch im heißen Wasser wenig löslich beschreibt. Der Rückstand am Filter löste sich in Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung klar auf, war also reines Kalziumkarbonat. Dagegen fiel im Filtrat auf HCl-Zusatz wieder das gelbe Öl aus; in der vom Öl durch Ätherextraktion getrennten, wässerigen Lösung ließ sich kein Brom nachweisen, sodaß also eine Bromabspaltung bisher nicht eingetreten war.

Dies geschah erst, als ich das gelbe Öl 1 Stunde mit überschüssigem, alkoholischem Kali am Rückflußkühler erhitzte. Ich konnte nämlich, nachdem ich eingedampft, mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier versetzt und die hierdurch abgeschiedene, ölige Säure mit Äther extrahiert hatte, im wässerigen Anteile Brom nachweisen. Das aus dem Äther erhaltene, dunkelgelbe, nach Stiefelwichse riechende Öl entfärbt — in Soda gelöst — Permanganat sofort. Es wird beim Stehen etwas dunkler und

teilweise fest. Daraufhin brachte ich es auf Ton und erhielt so nach einigen Tagen einen festen, weißlichen Körper in geringer Menge. Ich kochte ihn mit Petroläther aus, wobei nur sehr wenig ungelöst blieb. Hievon wurde abfiltriert und der Petroläther verdunsten gelassen. Es bleibt ein schwach gelblichweißer Körper; im ganzen 0,1376 g. Diesen titrierte ich nun abermals:

0,1376 g Subst. brauchten 10,60 ccm n/10 KOH
= 0,05947 g KOH.

Daraus erhält man für eine einbasische Säure aus:

0,1376 : 0,05947 = X : 56,1
X = 129,8 als Molekulargewicht.

Nimmt man an, daß die vorliegende Säure ein Gemisch der bei der Bromabspaltung aus Dimbromid gebildeten Dihydrobenzoësäure und der ursprünglich vorhandenen, unveränderten Δ^1-Tetrahydrosäure ist, so beträgt das Molekulargewicht zwischen 124 und 126, stimmt also sehr angenähert mit dem gefundenen überein.

Eine weitere Untersuchung mußte infolge Mangel an Material aufgegeben werden.

Immerhin glaube ich aus allen angeführten Erscheinungen und Ergebnissen zum Schlusse berechtigt zu sein, daß das dicke honigartige Öl 1. (Seite 61) in der Hauptmenge aus Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure, gemischt mit Anteilen der identifizierten gebromten, hydrierten Benzoë- bezw. Toluylsäuren besteht resp. auch etwas Dibromtetrahydrobenzoësäure enthält. Den exakten Beweis durch Isolierung und Elementaranalyse konnte ich allerdings nicht erbringen.

Die Anwesenheit einer Tetrahydrobenzoësäure muß schon aus dem Vorhandensein der Dihydrobenzoësäure geschlossen werden, deren Entstehung — es ist dies in der Einleitung ausgeführt — die gleichzeitige Bildung von Tetrahydrobenzoësäure vorraussetzt. Die Versuche I und II mit einem Mengenverhältnis von 1 Mol Estersalz zu 3 Mol Kaliumazetat zeigten nur Bildung von Di- und Tetrahydrobenzoësäureester in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen An-

teil der Elektrolysenprodukte. Beide Säuren wurden bei den betreffenden Untersuchungen identifiziert. Vorliegender Versuch mit 1 Mol Estersalz auf 10 Mol Azetat verlief in der Hauptsache elektrosynthetisch: es bildete sich Tetrahydrotoluylsäure; daneben durch Oxydation — eventl. erst durch die Bromierung — Dihydrotoluylsäure. Daß nun neben dieser, nur durch die Menge des Azetats erzwungenen, synthetischen Reaktion auch noch jene eintrat, die bei einem geringeren Überschuß an essigsaurem Kalium vor sich geht, ist selbstverständlich. Man kann aber aus der verhältnismäßig geringen Menge der gebildeten Dihydrobenzoësäure — der also dieselbe Menge Tetrahydrobenzoësäure entsprechen muß — schließen, daß eine weitere Vermehrung des Azetats diese Reaktion noch mehr zurückdrängen würde.

Das Ergebnis der Untersuchung der bei der Elektrolyse gebildeten Ester — soweit sie mit Wasserdampf flüchtig sind — wäre also der Nachweis folgender ihnen zu Grunde liegender Säuren:

1. **Tetrahydrotoluylsäure** (als Hauptmenge),
2. **Dihydrotoluylsäure** ($^1/_3$ bis $^1/_2$ der obigen),
3. **Dihydrobenzoësäure** (wenig),
4. **Benzoësäure** (wenig) und
5. evtl. Tetrahydrobenzoësäure.

Wie diese Säuren entstehen konnten und was über ihre Konstitution zu sagen wäre, habe ich in der Einleitung auseinandergesetzt.

Untersuchung von Ester III.

Aus dem bei der Elektrolyse entstandenen Rohester hatte ich durch Behandlung mit Wasserdampf (s. Seite 56) 34,0 g nicht flüchtiges, bräunlichrotes, fast geruchloses, dickflüssiges aber klares Öl erhalten, das schwerer war als Wasser.

Nach den bisherigen Ergebnissen waren eigentlich nur noch hochmolekulare bezw. Oxykörper zu erwarten. Stumpf fand (S. 17 s. Dissert.) Ester höher schmelzender Säuren, die er aber — wegen geringer Mengen — nicht näher untersuchen konnte; ferner eine Dioxytetrahydrobenzoësäure (S. 20 und 61 s. Dissert.), die er aber auch nur aus Werten, die er

durch Titration und Elementaranalyse erhielt, ableitete, ohne wegen Materialmangels weitere Versuche — z. B. Darstellung der Diazetylverbindung — unternehmen zu können. Außerdem hatte er bei der Elektrolyse der Tetrahydrophtalsäure mit Kaliumazetat in der Hauptsache diese Säure wieder gewonnen (S. 18/19, 57, 62 s. Dissert) und es war daher wohl möglich, daß auch in meinem Falle sich Tetrahydroterephtalsäuremethyläthylester gebildet hätte, der dann mit Wasserdämpfen nicht überginge:

Da es mir im folgenden gelang, tatsächlich $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure nachzuweisen, die sich wohl durch anodische Oxydation aus der Tetrahydrosäure bildet — erscheint der eben formulierte Vorgang auch noch durch den Befund der Gasanalysen (großer Überschuß an Kohlensäure! s. Seite 54/55) gestützt. Es war auch zu erwarten, daß der vorliegende Ester III mit dem bei Versuch II erhaltenen und bisher nicht untersuchten, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Ester B (S. 45) im wesentlichen identisch wäre. Jedenfalls ließ die Entstehung und Trennung der beiden Ester von den sonstigen Elektrolysenprodukten, sowie ihre Farbe, Geruch, Dickflüssigkeit und hoher Siedepunkt (Verhalten bei der Vakuumfraktionierung) diesen Schluß zu.

Wie weit diese Annahmen berechtigt waren, sollen die folgenden Ausführungen zeigen.

Da ich mit hochmolekularen Verbindungen bezw. Oxykörpern glaubte operieren zu müssen, wollte ich vor allem die Verseifung mit Kali umgehen, die sehr leicht Veränderungen in den Molekülen selbst verursachen konnte. Ich versuchte daher 5 g Ester III mit konz Salzsäure zu verseifen, indem ich 6 Stunden lang unter HCl-Einleitung am Rückflußkühler erhitzte. Es war dann ein schwarzer, dicker Ölklumpen in klarer, gelber Flüssigkeit vorhanden. Beim Erkalten wurde

der Klumpen pechartig, halbfest, die Flüssigkeit schied geringe Mengen eines weißen Körpers aus. Ich dekantierte Lösung und Niederschlag von der schwarzen Masse durch ein Filter und ätherte das Filtrat aus. Den Niederschlag am Filter löste ich in Soda, ließ filtrieren und fällte im Filtrat mit Salzsäure eine weiße, flockige Säure, die ich mit Äther extrahierte. Beide ausgeätherten Filtrate reduzieren nach dem Verkochen des Äthers noch immer Permanganat, doch werden sie von einigen Tropfen Natronlauge neutralisiert. Aus der ersten Ätherportion erhielt ich einen festen, weißen Rückstand, aus der zweiten einen gelblich-weißen Körper mit öligen Anteilen. Besonders der letztere zeigte wieder den eigentümlichen, unangenehmen Geruch.

Nun löste ich die schwarze, pechige Masse in Natronlauge, worauf ich die Lösung ausätherte. Nach dem Verjagen des Äthers blieben nur geringe Mengen eines dicken, gelben Öls. Im Ausgeätherten fällt HCl eine schwarze, pechige Säure, die sich nun wieder ihrerseits in Äther mit rotbrauner Farbe löst. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein schmieriges, braunes, dickes Öl mit wenig fester Ausscheidung, die aber auch unter dem Mikroskope nicht als kristallisiert erkennbar ist. Das Öl ist in Petroläther bis auf Spuren eines stark riechenden hellen Öles unlöslich, wohl aber löslich in Benzol, wobei nur ein gelblich weißer Körper zurückbleibt. Dieser löst sich mit bräunlicher Farbe in Soda, worauf mit Salzsäure ein weißer Körper flockig ausfällt. Dieser ist in heißem Wasser nur wenig löslich; die Lösung entfärbt Permanganat. Kleine Anteile der in heißem Wasser gelösten und beim Erkalten wieder ausgefallenen Substanz sublimieren ohne zu schmelzen. Die Chloroformlösung lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein braungelbes, äusserst zähflüssiges Öl zurück.

Zum Vergleiche verseifte ich nun 5 g Ester III wie bisher mit alkoholischem Kali. Nach $2^1/_2$ Stunden war die Verseifung vollständig; die Flüssigkeit löste sich in Wasser völlig klar, ebenso der beim Verseifen entstandene, weißliche Niederschlag. Trotzdem versetzte ich mit Wasser, filtrierte und

ätherte aus, doch verdunstete der Äther ohne Rückstand. Der wässerige Anteil war klar, orangebraun gefärbt; aus ihm fällte HCl eine gelblich-bräunliche, ölige Säure. Diese geht bis auf einen geringen Anteil eines flockigen Niederschlags in Äther, der wieder nach dem Verdunsten ein dickes, dunkelgelbes Öl mit festen Anteilen liefert. Beim Behandeln mit Chloroform bleibt ein gelblich-weißer Körper, der sich genau wie der bei der Säure-Verseifung erhaltene verhält. Die Chloroformlösung hinterläßt ein gelbes, dickes Öl.

Die Verseifung mit Salzsäure verläuft also wohl identisch mit der Kali-Verseifung, nur vollzieht sich die letztere rascher und vollständiger. Ich bin daher bei dieser Art geblieben und verseifte den Rest des Esters mit alkoholischem Kali:

23 g Ester wurden mit 130 ccm alkoholischer Kalilauge (Gehalt: 84,00 g KOH in 1000 ccm Lösung) 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion war nach dieser Zeit fast vollständig beendet; im ganzen konnte ich nur noch 1,5 g unverseiften Ester zurückgewinnen. Die Fällung mit Salzsaure ergab einen schwammigen, teils dunkelbraunen, teils gelblich-braunen Niederschlag, der von Äther nicht ganz gelöst wurde. Der wässerige Teil wurde daher filtriert und der Rückstand am Filter mit Natron gelöst, im Filtrate davon dann abermals mit Salzsäure gefällt: es entstand ein voluminöser, flockiger, bräunlichweißer Niederschlag, der sich schwer filtrieren ließ. Er wurde auf Ton gebracht und trocknete zu einem bräunlichgrauen Pulver. Dieses war in kaltem Wasser, Petroläther, Ligroin, Benzol und Eisessig so gut wie unlöslich und löste sich sehr minimal in heißem Wasser, Azeton, Chloroform und Äther. Nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel bleibt ein schwacher, weißer Beschlag, der keine deutlichen Kristalle erkennen läßt. Dagegen sublimiert der Körper ohne zu schmelzen, eine Eigenschaft, die ich zu seiner weiteren Reinigung benützte: Ich erhitzte die vorhandene Menge (0,6 g) in einem unten zugeschmolzenen Rohre, wobei sich im unteren Teile ein gelblicher Beschlag mit etwas Ölspuren, im oberen (kalten) Teile ein reinweisser, trockener Beschlag ansetzte. Auch trat ein kräftiger Geruch nach un-

gesättigten Verbindungen auf. Ich sprengte den untersten Teil der Röhre ab, der eine schwarze, kohlige Masse enthielt und spühlte den Beschlag mit Äther aus dem Rohre. Dieser färbte sich dabei gelb mit etwas grüner Fluoreszenz. Ungelöst bleibt ein reinweißer Körper, der dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie die ursprüngliche, graubraune Substanz Der in heißem Wasser gelöste, geringe Anteil scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In Soda ist er leicht löslich, die Lösung reduziert Permanganat sofort. Da die vorhandene Menge für eine Elementaranalyse zu gering war (0,0552 g), so löste ich in n/10 KOH und titrierte mit n/10 H_2SO_4 zurück, nachdem ich meine Maßflüssigkeiten nochmals aufs Genaueste eingestellt hatte:

0,0552 g Subst. brauchten 6,61 ccm n/10 KOH
entsprechend 0,0370 g KOH

Für eine einbasische Säure berechnet sich daher aus:

0,0552 : 0,0370 = X : 56,1 das Molekulargewicht $X = 83{,}7$; für eine zweibasische also zu: 167,4; ein Wert, der dem Molekulargewicht der Dihydroterephtalsäure $C_6H_6(COOH)_2 = 168$ außerordentlich nahekommt. Auch alle sonstigen Eigenschaften des untersuchten Körpers sprechen dafür, daß tatsächlich diese Säure vorliegt. Sie könnte nur noch Spuren von Tetrahydroterephtalsäure (in heißem Wasser leicht, in kaltem fast unlöslich) und Terephtalsäure (in heißem sowie kaltem Wasser so gut wie unlöslich) enthalten.

Nun ging ich an die Untersuchung der in ätherische Lösung gegangenen Säuren der Esterverseifung. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein mit festen Bestandteilen durchsetztes Öl, das mit dem bei der Salzsäure-Verseifung durch Ätherextraktion der pechigen Hauptmasse erhaltenen größte Ähnlichkeit zeigte. Mit diesem machte ich nun folgende orientierende Versuche:

1. Ich löste einen Teil in Chloroform und ließ eine Brom-Chloroformlösung zutropfen; ich konnte keine Entfärbung wahrnehmen und das nach Verdunsten einer größeren Menge der Lösung zurückbleibende Öl war augenscheinlich mit dem Ausgangsprodukte identisch.

2. Mit Wasserdampf läßt sich so gut wie nichts übertreiben. Immerhin reagiert das völlig farblose, klare Destillat auf Lakmus sauer (auf Kongo nicht) und reduziert Permanganat. Es zeigt auch einen leichten, aromatischen Geruch, doch genügten 2—3 Tropfen NaOH zu seiner Neutralisation.

3. Mit Azetylchlorid tritt keine bemerkbare Reaktion ein. Nach dem Verdunsten des $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$ erscheint das Öl ganz unverändert.

Hierauf suchte ich die Hauptmenge des Öls aus der Kali-Verseifung nach der von Stumpf (S. 54 s. Dissert.) als günstig erprobten Kadmiumsulfat-Methode zu reinigen. Ich verlor dabei zwar sehr viel Material, konnte aber endlich doch ein anscheinend analysenreines Produkt gewinnen.

Ich löste das Öl so in Natronlauge, daß die Lösung vollständig neutral reagierte und behandelte diese Lösung mit wässerigem Kadmiumsulfat, das 10 g $CdSO_4$ in 100 ccm Flüssigkeit enthielt, folgendermaßen: Ich fügte immer wenige ccm der Kadmiumlösung zu meinem Natriumsalze, schüttelte kräftig, ließ absitzen und filtrierte dann durch einen Goochschen Tiegel mit gehärtetem Filter. Die ersten beiden Male wendete ich je 3 ccm $CdSO_4$-Lösung, die nächsten sieben Male je 2 ccm, zum Schluß einen Überschuß des Sulfats an. Dabei konnte ich beobachten, daß die Niederschläge besonders seit der vierten Fällung immer heller wurden und im selben Maße auch leichter filtrierten, während sie anfangs kaum durchzusaugen waren. Vom fünften Male an zeigte sich auch ein rein weißer, schaumiger Niederschlag, der den bisherigen flockigen, erst schwarzbraunen, dann gelblichbraunen immer mehr verdrängte. Nachdem beim zehnten Male trotz Zusatzes einer größeren Menge $CdSO_4$ kein Niederschlag mehr ausfiel, säuerte ich das fast farblose Filtrat an, worauf sich eine schaumig-ölige Säure bildete, die leicht in Äther ging und nach dem Verdunsten des letzteren als bräunlichgelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl zurückblieb.

Weiters vereinigte ich die Niederschläge 1 bis 7 (entspr. 16 ccm $CdSO_4$-Lösung) und schüttelte das Gemenge mit Salzsäure und Äther aus. Bis auf einige Schmieren, die sich

schwer in Äther lösten, wurde alles vom Äther mit schwarzbrauner Farbe aufgenommen; der wässerige Anteil mit den erwähnten Schmieren wurde nicht weiter berücksichtigt. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten ein sehr dickes, schwarzbraunes, fast pechartiges Öl.

Als ich die Portionen 8 bis 10 ebenso vereinigte und behandelte, erhielt ich ein braunes, dickes Öl, das immerhin bedeutend heller und dünnflüssiger war als das obige.

Zur Unterscheidung will ich im Folgenden das aus dem Filtrate erhaltene Öl »Öl I«, das den Portionen 8 bis 10 entsprechende »Öl II« und das aus Fällung 1 bis 7 erhaltene »Öl III« nennen.

Ich versuchte nun Öl III abermals mit $CdSO_4$ fraktioniert zu reinigen, mußte aber etwas überschüssiges NaOH anwenden, um es überhaupt ganz in Lösung zu bringen. Ich fällte diesmal in 4 Portionen: zu 10, 5, 5 und 10 ccm; die letzte Fällung enthielt schon Kadmiumsulfat im Überschuß. Das Filtrat von dieser Fällung lieferte mir wieder ein wenig gelbe, ölige Säure, die ich mit Öl I — aber getrennt — im Vakuumexsikkator trocknete und die ich als »Öl IV« bezeichnen will. Niederschlag 4 lieferte nach angegebener Behandlung etwas »Öl II«. Die vereinigten Niederschläge 1 bis 3 gaben so wieder ein »Öl III«. Als ich mit diesem nun abermals die $CdSO_4$-Reinigung versuchte, konnte ich nur noch Spuren reinerer Produkte erhalten; zurück blieb eine schwarzbraune pechige, fast harte Masse, aus der ich keinen reineren Körper mehr isolieren konnte.

Nun suchte ich das Molekulargewicht der Oele II und I nebst IV durch Titration zu bestimmen; sie waren zu diesem Zwecke im Vakuumexsikkator sorgfältig getrocknet worden.

Bei Oel II war die Titration schwierig, weil der Farbenumschlag in der an und für sich braunen, alkoholischen Lösung schwer erkennbar war. Ich kann daher dem gefundenen Werte keine allzu große Genauigkeit zusprechen:

1,0512 g Subst. brauchten 58,00 ccm n/10 KOH,
entsprechend 0,3254 g KOH.

Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 181,2 für eine einbasische Säure.

Die Oele IV und I, von denen zu erwarten stand, daß sie identisch wären, ließen sich dagegen recht gut titrieren; ihre alkoholische Lösung war fast farblos:

1,0893 g Oel IV brauchten 67,85 ccm n/10 KOH,
entsprechend 0,3806 g KOH.

Dies entspricht einem Molekulargewicht von 160,5.

Die Titration des Oel I ergab — bei etwas gelb gefärbter Lösung — für 1,7100 g Substanz einen Verbauch von 113,75 ccm n/10 KOH, entsprechend 0,6381 g KOH und ein daraus errechnetes Molekulargewicht von 150,3.

Nach diesem Ergebnisse vereinigte ich die durch die Titration erhaltenen Na-Salzlösungen von Oel I und Oel IV und erhielt nach dem Eindampfen zur Trockne so ein »Natriumsalz I« das den Boden der Schale glasartig, spröde, bedeckte.

Die wässerig-alkoholische Lösung des durch die Titration in das Natriumsalz übergeführten Oel II behandelte ich nach dem Verkochen des Alkohols mit reinster Tierkohle, wodurch sie bedeutend heller wurde und nach dem Filtrieren und Eindampfen zur Trockne einen Niederschlag II zurückließ, der dem obigen bis auf eine etwas dunklere Färbung völlig glich.

Beide Salze lösen sich nur zum Teil in Alkohol; das Ungelöste in Wasser aufgenommen, filtriert und mit Salzsäure behandelt, gibt eine geringe Menge einer harzigen, bräunlichen Säure. Das Gelöste hinterläßt nach dem Vertreiben des Alkohols wieder die bräunliche, glasige Masse, in der ich nach der Stumpf'schen Beobachtung der Alkohollöslichkeit ihres Natriumsalzes die Oxysäure erwarten konnte, wenn sich eine solche überhaupt bei meinem Versuche gebildet hatte. Ich vereinigte die beiden anscheinend identischen Substanzen, die in Azeton beide leicht löslich waren und in wässeriger Lösung mit Chlorkalzium keine Fällung gaben, und behandelte nun mit Azetylchlorid. Hiebei trat anscheinend Reaktion ein, wenigstens konnte ich Gasentwicklung und leichte Erwärmung beobachten. Nach den Ergebnissen der folgenden Unter-

suchungen müssen aber die beobachteten Erscheinungen nur auf Spuren Feuchtigkeit zurückzuführen sein. Das Reaktionsgemisch zog ich — nach dem Verjagen des überschüssigen $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$ — mit Azeton aus; der helle Rückstand löste sich völlig in Wasser. Aus der Azeton-Lösung erhielt ich ein braunes Oel, das noch schwach nach Azetylchlorid roch. Als ich es am Wasserbade erwärmte, verschwand dieser Geruch, das Oel wurde aber bedeutend dunkler. Nach längerem Stehenlassen im evakuierten Exsikkator titrierte ich abermals in alkoholischer Lösung, mit Phenolphtalein als Indikator:

3,0024 g Subst. brauchten 181,40 ccm n/10 KOH,
entsprechend 1,0177 g KOH.

Daraus ergibt sich als Molekulargewicht 165,5, ein Wert, der mit dem vor der Behandlung mit Azetylchlorid erhaltenen (160,5) ziemlich übereinstimmt. Stumpf hatte als Molekulargewicht für seine Dioxytetrahydrobenzoësäure durch Titration 162, durch die Elementaranalyse dann genauer 158 gefunden, Werte, die mit den von mir titrierten (160,5 bezw. 150,3) in Einklang zu bringen waren. Lag aber tatsächlich die Dioxysäure vor, so mußte ich nach der Azetylierung auf ein Molekulargewicht von 242, entsprechend der Formel:

$$C_6H_7\begin{cases} O \cdot OC \cdot CH_3 \\ O \cdot OC \cdot CH_3 \\ COOH \end{cases} = C_{11}H_{14}O_6$$

gelangen. Dies schien aber nicht der Fall zu sein.

Ich verjagte nun den Alkohol (von der Titration) am Wasserbad, dampfte stark ein und säuerte dann mit Salzsäure an. Die ausfallende Säure bildete jetzt eine zusammenhängende, zähe Masse, die sich wie Knetgummi ziehen ließ, allmählich aber hart wurde. Sie ist braun und in Ligroin oder Petroläther unlöslich, in Azeton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig dagegen leicht löslich. Kristallisationsversuche mißlangen, auch Lösen in wenig Azeton und Ausfällen mit Ligroin lieferte immer wieder nur braunes Oel. Es hatte den Anschein als ob die vorliegende Substanz sich durch die verschiedenen Operationen immer mehr verharzte. Auf folgende Art konnte

ich endlich ein reineres — nur noch schwach gelbliches — Produkt extrahieren:

Ich löste in Eisessig und schüttelte diese Lösung mit Ligroin aus. Der Eisessig wird tiefbraun, das Ligroin dagegen nur schwach gelblich gefärbt und hinterläßt nach dem Verdunsten ein goldgelbes Oel. Dies, in Natron gelöst und mit Salzsäure behandelt, gibt eine gelblich-weiße, zusammenhängende Masse, die aber nicht mehr dehnbar ist, sondern gleich hart (spröde) ausfällt. Mit dieser Substanz wiederholte ich die angegebene Eisessig-Ligroin-Reinigung, extrahierte aus der Natronlösung die letzten Ligroin-Anteile mit Äther und fällte abermals mit Salzsäure. Die Säure fällt nun ölig aus und wird von Äther leicht aufgenommen; sie zeigt sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelbliches, klares Öl.

Dieses titrierte ich jetzt abermals:

0,5460 g Öl brauchten 34,07 ccm n/10 KOH,
entsprechend 0,1911 g KOH.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 160,2, ein Wert, der die schon bisher ermittelten (160,5 und 165,5) völlig bestätigt. Er stimmt also auch mit dem durch Titration von Stumpf erhaltenen (162) sehr gut überein. Doch hat sich augenscheinlich kein Diazetylderivat gebildet, weswegen die Annahme einer Dioxysäure sehr fraglich erscheinen muß.

Ich versuchte jetzt eine Probe des Ester III direkt zu azetylieren, doch war hierbei gar keine Reaktion warnehmbar; der Ester erscheint nach dem Verjagen des Azetylchlorids in Farbe, Aussehen und Geruch völlig unverändert. Ich glaube somit zu dem Schluß berechtigt zu sein, daß sich bei meinem Versuche keine Dioxysäure — mit freien Hydroxylen — gebildet hat.

Eine Lösung des Esters in Äther erwärmte ich nunmehr mit Phenylhydrazin. Auch hiebei trat keine merkliche Reaktion ein, die das Vorhandensein von Ketogruppen hätte erweisen können. Nach dem Aufnehmen des Hydrazins mit verdünnter Salzsäure und Behandlung des Gemisches mit Äther, erhielt ich aus diesem den Ester wieder unverändert zurück.

Inzwischen hatte ich aus der braunen Rohsubstanz — durch wiederholte Anwendung der Eisessig-Ligroin-Extraktion — noch weitere 0,8420 g ölige, jetzt etwas dunklere Säure erhalten, die nach der schon beschriebenen Behandlung titriert wurde und abermals genau den Wert 160,2 als Molekulargewicht lieferte:

0,8420 g Öl brauchten 52,55 ccm n/10 KOH,
entsprechend 0,2948 g KOH.

Nach diesen Titrationsergebnissen vereinigte ich die beiden Natriumsalz-Lösungen aus den letzten zwei Titrationen (Molekulargewicht = 160,2), verjagte den Alkohol, nahm mit Wasser auf und fällte mit Salzsäure. Die Säure erscheint zunächst ölig, wird aber beim Umschütteln sogleich flockig-fest; sie ist rein weiß. Mit Äther ausgezogen, verbleibt sie nach dem Verdunsten des letzteren als schwach gelbliches Öl mit leichtem, buttersäureähnlichem Geruch. Im Exsikkator verwandelt sich aber dieses Öl beim scharfen Evakuieren in eine sehr voluminöse, schaumige, feste Masse, nachdem anfangs — wohl infolge Spuren zurückgehaltenen Äthers — Blasenbildung im Öle zu beobachten ist. Unter dem Mikroskope erscheinen die einzelnen Teile der Substanz als dünne, glasige, schillernde Häutchen, denen kristallinische Struktur nicht unbedingt zugesprochen werden kann, die aber sonst ganz einheitlich aussehen.

Dieses Material untersuchte ich nun durch Elementaranalyse. Die Ergebnisse derselben stimmten sehr gut untereinander überein, gar nicht aber mit den von Stumpf gefundenen Werten für seine Dioxytetrahydrobenzoësäure. Ich erhielt folgende Werte:

Substanz: (g)	gefunden (g): CO_2	H_2O	entspr. % C	H
0,1787	0,4203	0,1138	64,15	7,35
0,1410	0,3320	0,0903	64,21	7,12

Die Mittelwerte dieser Analysen:

$$C = 64{,}18\,\%,\ H = 7{,}23\,\%,\ (O = 28{,}59\,\%)$$

ergeben für die empirische Zusammensetzung des Körpers mit großer Genauigkeit: C_3H_4O.

Nach dem Titrationsergebnis (Molekulargewicht = 160,2) könnte also nur:

$$C_9H_{12}O_3\ (M = 168)$$

in Betracht kommen. Dieser Zusammensetzung entsprächen nur folgende — nach Versuchsanordnung und Erscheinungen denkbaren — Verbindungen:

$$C_6H_6{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\COOH\end{matrix}\quad \text{oder:}\quad CH_3 \cdot C_6H_5{<}\begin{matrix}OCH_3\\COOH\end{matrix}$$

Von diesen ist die erstere, die sich von einer Monoxydihydrobenzoësäure ableiten würde, die wahrscheinlichere, da auch bei den Versuchen mit 3 Mol Azetat derselbe Körper gefunden wurde (s. S. 84) und dort Synthese zu Toluylsäurederivaten sicher nicht eintrat. Das Entstehen einer Monoxysäure würde auch, wie Stumpf (S. 61 s. Dissert.) zugibt, eher zu erwarten sein, als das einer Dioxysäure und der Methylalkoholbildung bei der Elektrolyse von Kaliazetat entsprechen. Es müßte also die — OC_2H_5 — Gruppe sich unter dem Einflusse des Alkohols aus dem zunächst elektrolytisch entstandenen Oxysäureester beim Behandeln mit alkoholischem Kali — unter Wasserabspaltung — gebildet haben:

$$C_6H_6{<}\begin{matrix}O\,H + HO\cdot C_2H_5\\COO\,C_2H_5\\+\ H\text{——}OH.\end{matrix} \longrightarrow C_6H_6{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\COOH\end{matrix} + + H_2O + C_2H_5OH.$$

Da durch die Elementaranalysen das Material völlig aufgebraucht war, muß ich mich mit diesen Feststellungen begnügen.

Eine kleine Menge desselben Körpers erhielt ich übrigens bei der Untersuchung des bisher im Glasrohr eingeschmolzenen Öls, das von der Vakuumfraktionierung des »Esters B« (Versuch II, Seite 45, 48) stammte. Auch hier konnte ich sonst — außer Dihydroterephtalsäure — kein reineres Produkt aus den harzig-öligen Substanzen isolieren:

Das eben erwähnte Öl (11,5 g) wurde mit alkoholischem Kali verseift; die Reaktion war nach $2^1/_2$stündigem Kochen beendet. Das Verseifungsprodukt stellte eine schwarzbraune Lösung dar, aus der sich mit Äther nur noch Spuren unverseiften Esters extrahieren ließen. Durch viermaliges Auskochen mit Tierkohle — nach annähernder Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit HCl — konnte ich eine nur noch orangegelb gefärbte Lösung erzielen. Salzsäure fällte aus ihr eine halbfeste, gelblichweiße Säure, die von Äther aufgenommen wurde. Ungelöst blieb ein weißlicher, flockiger Körper, der abgesaugt wurde. Er war nach dem Trocknen hellgrau und loste sich in Alkali oder Soda leicht mit hellbrauner Farbe, die durch Kochen mit Tierkohle verschwand. Mit Salzsäure fiel aus der alkalischen Lösung eine rein weiße Säure, die alle Eigenschaften der schon beobachteten (S. 75) Dihydroterephtalsäure zeigte.

Die vom Äther aufgenommene halbfeste, gelblichweiße Säure (s. oben) erschien nach dem Vertreiben des Äthers als ein gelbliches Oel, das beim Stehen einen weißen Körper ausschied. Als ich abermals mit wenig Äther behandelte, blieb das Ausgeschiedene ungelöst und zeigte sich wieder mit der Dihydrosäure identisch. Dieselbe Erscheinung konnte ich bei dem Oele noch einmal — allerdings nur noch in sehr geringem Masse — beobachten, dann blieb das Oel auch bei längerem Stehen völlig klar. Um noch einen sicheren Beweis für das Vorhandensein von Dihydroterephtalsäure zu erbringen, stellte ich aus den gesammelten, in Betracht kommenden Säuremengen den Methylester her und bestimmte seinen Schmelzpunkt.

Ich führte durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den Ester über und erhielt so aus Methylalkohol auskristallisierende, feine Nadeln, die zwischen 96° und 98° schmolzen. Ich zog diese Kristalle mit kochendem Wasser aus und bekam beim Erkalten des Lösungsmittels eine kleine Menge sehr feiner Nadeln, die den konstanten Schmelzpunkt 130° zeigten. Dies ist (nach A. 245, 144) der Schmelzpunkt des $\Delta^{1'4}$-Dihydroterephtalsäuredimethyl-

esters. Aus den in heißem Wasser unlöslichen Esteranteilen erhielt ich durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol einen Ester, der konstant bei 121° schmolz.[1]) Unter dem Mikroskop sieht man Büschel ganz einheitlicher, langer, feiner Nadeln. Da der gefundenene Schmelzpunkt mit keinem der in der Literatur für die Dimethylester der bisher untersuchten Dihydro- und Tetrahydroterephtalsäuren angegebenen Schmelzpunkte übereinstimmt, wäre der Schluß auf eine noch unbekannte Dihydrosäure gegeben, wenn man nicht lieber das alleinige Vorhandensein von $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester neben Terephtalsäuredimethylester annehmen wollte. Nach Baeyer (A. 245, 144) lassen sich nämlich die Methylester der Terephtal- und ($\Delta^{1,4}$)-Dihydroterephtalsäure durch Umkristallisieren (aus Methylalkohol) nicht trennen, sondern bilden Mischkristalle, deren Schmelzpunkt dann wohl unterhalb der Schmelzpunkte von Terephtalsäure- (140°) resp. $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester (130°) liegt.

Nachdem ich die ölige Säure (S. 83) also möglichst von gelöster Dihydroterephtalsäure getrennt hatte, titrierte ich dieselbe:

1,8685 g brauchten 115,35 ccm n/10 KOH,
entsprechend 0,6471 g KOH.

Aus 0,6471 : 1,8685 = 56,1 : X erhält man als Molekulargewicht der Substanz X = 162,0, die ich daher als denselben Körper anspreche, der aus dem Ester III isoliert worden war; ein Derivat einer Dihydrooxybenzoësäure:

$$C_6H_6 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$$

Kristallisationsversuche scheiterten immer wieder daran, daß der Körper stets die Tendenz zeigte ölig auszufallen. Sie konnten auch infolge des geringen, vorhandenen Materials nur bis zu einem gewißen Grade durchgeführt werden und brachten daher leider den gewünschten sicheren Aufschluß nicht.

---

[1]) Der vorliegende Körper ist nicht etwa Benzoësäure (Sp. = 121°), da er in $NaHCO_3$ völlig unlöslich ist.

Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Arbeit ergibt in Kürze folgendes:

Ausschlaggebend für die Körper, welche sich bei der Elektrolyse des Δ^1-Tetrahydroterephtalestersauren Kali mit Kaliumazetat bilden, ist das Mengenverhältnis des Estersalzes zum Azetat. Ist dasselbe (in Molen) 1 : 3, so verläuft die Elektrolyse im wesentlichen so, wie es Stumpf unter gleichen Bedingungen für die Dihydrophtalsäure fand. Es bildet sich nämlich zu gleichen Teilen Tetrahydro- und Dihydrobenzoësäure. Außerdem entstehen sehr zur Verharzung neigende Oxykörper, in geringer Menge auch Dihydroterephtalsäure, die sich wohl von oxydierter, regenerierter Tetrahydrosäure ableitet.

Ist dagegen das Mengenverhältnis von Estersalz zu Azetat (in Molen) 1 : 10, so verhält sich die Tetrahydroterephtalsäure wie eine Fettsäure; es tritt die Elektrosynthese ein: die Bildung von Tetrahydrotoluylsäure. Daneben entstehen Dihydrotoluylsäure, Dihydrobenzoësäure und höchstwahrscheinlich auch Tetrahydrobenzoësäure. Außerdem bilden sich die zur Verharzung neigenden Oxykörper; in geringer Menge weiters Dihydroterephtalsäure — durch Oxydation primär entstandener bezw. regenerierter Tetrahydrosäure —, Benzoësäure — durch Oxydation von Dihydrobenzoësäure — und Methylalkohol.

Inhalt.

Einleitung . . . . . 1—12

Experimenteller Teil . . . . . 13—84

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure, Ester und Estersalz . 13—32

1. Terephtalsäure aus p-Toluidin . . . . . 13—16
2. Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure aus Terephtalsäure . . 16—18
3. Δ^1-Tetrahydroterephtalsäureester . . . . . 18—27
4. Darstellung der Estersalze aus Methyl- und Aethylester 27—32

Elektrolyse . . . . . 32—84

1. Ausführung der Elektrolyse . . . . . 32—33
2. Elektrolytische Versuche . . . . . 33—84

I. 1 Mol Methylesterkali und 3 Mole Kaliazetat . 33—36

Vorversuche über die Behandlung des elektrolytisch gebildeten Esters . . . . . 36—40

II. 1 Mol Aethylesterkali und 3 Mole Kaliumazetat 40—43

Untersuchung der entstandenen Ester . . . . . 44—49

III. Aethylesterkalisalz ohne Azetat . . . . . 49—51

IV. 1 Mol Aethylesterkali und 10 Mole Kaliumazetat 51—56

Untersuchung der entstandenen Ester (I, II, III) . 56—84

Untersuchung von Ester I und II . . . . . 56—71

Bromierungsversuch . . . . . 56—57

Verseifung und Trennungsversuche . . . 57—59

Bromierung der Säuren und Identifizierungen 59—71

Untersuchung von Ester III . . . . . 71—84

Zusammenfassung der Ergebnisse 85

Berichtigung:

Seite 33 Zeile 15 von unten ist zu lesen (statt S. 21) S. **27.**